

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

DJEISON CESAR BATISTA

**MODIFICAÇÃO TÉRMICA DA MADEIRA DE *Eucalyptus grandis* EM ESCALA
INDUSTRIAL PELO PROCESSO BRASILEIRO VAP HolzSysteme®**

CURITIBA

2012

DJEISON CESAR BATISTA

**MODIFICAÇÃO TÉRMICA DA MADEIRA DE *Eucalyptus grandis* EM ESCALA
INDUSTRIAL PELO PROCESSO BRASILEIRO VAP HolzSysteme®**

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Florestal, Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia Florestal. Área de Concentração: Tecnologia e Utilização de Produtos Florestais.

Orientadora: Prof^a. Dra. Graciela Inês Bolzon de Muñiz

Coorientadores:

Prof^a. Dra. Silvana Nisgoski

Prof. Dr. José Tarcísio da Silva Oliveira

Prof. Dr. Juarez Benigno Paes

CURITIBA

2012

Ficha catalográfica elaborada por Denis Uezu – CRB 1720/PR

Batista, Djeison Cesar

Modificação térmica da madeira de *Eucalyptus grandis* em escala industrial pelo processo brasileiro VAP HolzSysteme® / Djeison Cesar Batista. – 2012
338 f. : il.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Graciela Inês Bolzón de Muñiz

Coorientadores: Profa. Dr^a. Silvana Nisgoski; Prof. Dr. José Tarcisio da Silva Oliveira; Prof. Dr. Juarez Benigno Paes

Tese (doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal. Defesa: Curitiba, 04/10/2012.

Área de concentração: Tecnologia e Utilização de Produtos Florestais

1. Madeira - Qualidade. 2. Madeira - Testes. 3. Madeira - Indústria. 4. Madeira - Anatomia. 5. Madeira - Conservação. 6. Teses. I. Muñiz, Graciela Inês Bolzón de. II. Nisgoski, Silvana. III. Oliveira, José Tarcisio da Silva. IV. Paes, Juarez Benigno. V. Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Agrárias. VI. Título.

CDD – 674

CDU – 634.0.841.2



Universidade Federal do Paraná
Setor de Ciências Agrárias - Centro de Ciências Florestais e da Madeira
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal

PARECER

Defesa nº. 944

A banca examinadora, instituída pelo colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal, do Setor de Ciências Agrárias, da Universidade Federal do Paraná, após arguir o(a) doutorando(a) *Djeison Cesar Batista* em relação ao seu trabalho de tese intitulado **"MODIFICAÇÃO TÉRMICA DA MADEIRA DE *Eucalyptus grandis* EM ESCALA INDUSTRIAL PELO PROCESSO BRASILEIRO VAP HolzSysteme®"**, é de parecer favorável à APROVAÇÃO do(a) acadêmico(a), habilitando-o(a) ao título de *Doutor* em Engenharia Florestal, área de concentração em TECNOLOGIA E UTILIZAÇÃO DE PRODUTOS FLORESTAIS.

Dr. Elias Taylor Durgante Severo
Universidade Estadual Paulista - UNESP
Primeiro examinador

Dr. Elói José Santini
Universidade Federal de Santa Maria
Segundo examinador

Dr. Rosilei Aparecida Garcia
Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Terceiro examinador

Dr. Jorge Luis Monteiro de Matos
Universidade Federal do Paraná
Quarto examinador

Dr. Graziela Ines Bolzon de Muniz
Universidade Federal do Paraná
Orientador e presidente da banca examinadora



Curitiba, 04 de outubro de 2012.

Antonio Carlos Batista
Coordenador do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Florestal
Carlos Roberto Saquetta
Vice-coordenador do curso

AGRADECIMENTOS

Esta tese foi realizada com a ajuda de muitas mãos:

As primeiras mãos que tenho que agradecer são as de Deus, Criador do céu, da terra, do mar e de tudo o que neles há. Criador da flora, da qual o eucalipto deste trabalho pertence, criador de toda ciência e, pessoalmente, meu Criador e mantenedor. Ainda, agradeço a Deus pelas inúmeras pessoas que ele colocou no meu caminho para me ajudar durante a realização deste trabalho.

Os demais agradecimentos não obedecem a um grau de importância ou prioridade:

Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Florestal da Universidade Federal do Paraná (PPGEF/UFPR), por ter me concedido o privilégio de cursar o mestrado e, agora, o doutorado.

A todos os companheiros de docência e servidores do Departamento de Ciências Florestais e da Madeira (antigo Departamento de Engenharia Florestal) da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), na pessoa do Chefe do Departamento Prof. Dr. Nilton Cesar Fiedler, pelo companheirismo, compreensão, apoio e incentivo.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), financiadora da bolsa durante o curso.

À Klabin Florestal, unidade de Telêmaco Borba, pela doação da madeira e por toda atenção e gentileza com que fui tratado durante a colheita, preparo e transporte da madeira. Tenho algumas pessoas em especial para agradecer: Sr. Filipi Santin de Souza e Sra. Danielly Guimarães (Programa de Visitas e Comunicação e Responsabilidade Social), Sr. José Valmir Calori (Gerente de Comercialização de Madeira e Fomento Florestal), Sr. Felipe Alexandre Fuck (Supervisor - Colheita e Estradas) e Sr. Antonio Aparecido de Castro (Supervisor de Produção e Abastecimento de Madeira).

À empresa Triângulo Pisos e Painéis Ltda., em nome do Sr. Marcelo Granemann de Souza, e dos Engenheiros Industriais Madeireiros Aquelis Schneider e Alessandra Schultz, pelo apoio na realização do ensaio de abrasão. À Carolina Griebeler, estudante de mestrado do PPGEF/UFPR, pela ajuda neste ensaio e pela parceria firmada na análise colorimétrica.

Aos senhores Claudio Otto Jock e André Luiz Jock, da Serraria Planeta Industrial de Madeiras Ltda., pela gentileza de serrar a madeira, e ao encarregado Sr. Danison Ivan Fresk pelo auxílio durante o desdobro das toras.

Ao Sr. Eugenio Rilling, da empresa *TW Brazil*, grande entusiasta do tema de modificação térmica de madeiras e incentivador deste trabalho. Obrigado pela confiança, paciência e pela parceria que firmamos desde 2008.

À minha orientadora, Prof. Dra. Graciela Inês Bolzon de Muñiz, por acreditar neste trabalho desde a sua gênese, pela orientação e, acima de tudo, pela amizade. Desculpo-me por não ter atendido a todas as expectativas, mas agradeço de antemão pelo meu futuro sucesso como professor e pesquisador, que terá muito dos seus conselhos, criatividade, perspicácia e filosofia de trabalho. Agradeço por sua visão, sempre à frente do seu tempo. Tenha certeza de que você tem influenciado positivamente uma geração de jovens pesquisadores e professores na área de Ciência Florestal e da Madeira.

À minha coorientadora, Prof. Dra. Silvana Nisgoski, pelo companheirismo e orientação, que foram imprescindíveis. Muito obrigado, ainda, pelas muitas correções que aumentaram significativamente o nível da redação do trabalho.

Aos companheiros de departamento, Prof. Dr. José Tarcísio da Silva Oliveira e Prof. Dr. Juarez Benigno Paes, pela orientação, incentivo e amizade.

Aos membros da banca, que com suas colocações permitiram que o trabalho pudesse chegar a termo.

À Profa. Dra. Mayara Elita Carneiro e ao Engenheiro Industrial Madeireiro Thiago da Silva, pela amizade, parceria e ajuda em diversos momentos.

Aos amigos da UFPR Prof. Dr. Marcio Pereira da Rocha, Prof. Ricardo Jorge Klitzke, Prof. Jorge Luís Monteiro de Matos, Prof. José Guilherme Prata, e Profa. Rosilani Trianoski.

Aos servidores da UFPR Sr. Victor Daniel Herrera, pela preparação do material para ensaios e análises, e Sr. Ademir José Cavalli, pelo apoio em diversas etapas.

Aos professores Dr. Umberto Klock e Allan Sulato de Andrade pela cessão do Laboratório de Química da Madeira da UFPR para a realização das análises e pela orientação. Ao graduando em Engenharia Florestal Alexandre Schelbauer (UFPR) e ao Engenheiro Industrial Madeireiro Carlos Fonseca Amaral (UFES) pela realização das análises químicas na UFPR.

Aos servidores do Departamento de Ciências Florestais e da Madeira da UFES Sr. Gilson São Teago, pela realização das análises químicas preliminares; Sr. José Geraldo Lima de Oliveira, pela realização da microscopia ótica e Sr. Ademar Emídio da Silva, pela coleta dos térmitas subterrâneos.

À discente do Programa de Pós-graduação em Ciências Florestais da UFES, Brunella Polastrelli Rodrigues, pela ajuda do processamento das imagens de microscopia óptica. Aos Engenheiros Industriais Madeireiros Lorenzo Lube dos Santos e Vinnicius Dordenoni Pizzol, e à M.Sc. Luciana Ferreira da Silva, pela ajuda na preparação dos ensaios de biodeterioração.

Aos companheiros de departamento Prof. Dr. Adair José Regazzi e Prof. Dr. Adriano Ribeiro Mendonça, pelo companheirismo e orientação com as análises estatísticas.

À família Moreira, em especial aos amigos Sr. Armindo, Sra. Leda Vergina e Rafael Fabiano, pela amizade e acolhida em todas as vezes que estive em Curitiba para realizar este trabalho.

À minha família, que é o meu lenitivo, motivo de inspiração e motivação; quando estou com vocês sempre renovo as minhas energias.

Aos irmãos e pastores da Igreja Adventista do Sétimo Dia, tanto da Associação Sul Espírito Santense quanto da Associação Sul Paranaense, em

especial aqueles do distrito de Novo Mundo – PR, que foram minha família entre fevereiro de 2007 e agosto 2009, e aqueles do distrito de Guaçuí - ES, que têm sido minha família desde então.

A todos os alunos, professores e servidores das instituições e empresas em que passei para realizar este trabalho, que no anonimato, também contribuíram para que eu pudesse levá-lo a termo.

Que Deus abençoe a todos!

Epígrafe

“O temor do Senhor é o princípio do conhecimento, mas os insensatos desprezam a sabedoria e a disciplina”. Provérbios 1:7 (NVI)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	15
2 OBJETIVOS.....	21
2.1 Objetivo geral.....	21
2.2 Objetivos específicos.....	21
3 ESTRUTURA DA PESQUISA.....	22
REFERÊNCIAS.....	24

Capítulo 1 – Processo brasileiro de modificação térmica VAP HolzSysteme®

RESUMO.....	25
ABSTRACT.....	26
1 INTRODUÇÃO.....	27
2 OBJETIVOS.....	28
3 REVISÃO DE LITERATURA.....	29
3.1 NOMENCLATURA TÉCNICA DO PROCESSO.....	29
3.1.1 Modificação da madeira.....	33
3.2. A PESQUISA DE MODIFICAÇÃO TÉRMICA NO BRASIL.....	34
3.3 PRINCIPAIS PROCESSOS DE MODIFICAÇÃO TÉRMICA EM COMERCIALIZAÇÃO NA EUROPA.....	40
3.3.1 ThermoWood®.....	43
3.3.2 Retification®.....	47
3.3.3 Perdure®.....	49
3.3.4 Plato®.....	52
3.3.5 Modificações térmicas com óleo (ou óleo-térmicas).....	55
4 MATERIAL E MÉTODOS.....	58
4.1 LOCALIZAÇÃO E COLETA DO MATERIAL.....	58
4.2 PREPARAÇÃO DO MATERIAL.....	60
4.2.1 Desdobro das toras.....	60
4.3 AMOSTRAGEM.....	62
4.4 PROCESSO DE MODIFICAÇÃO TÉRMICA VAP HolzSysteme® E TRATAMENTOS.....	64
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	69
5.1 COMPARAÇÃO GERAL DO VAP HolzSysteme® COM OS PROCESSOS EUROPEUS.....	69
5.2 ANÁLISE DOS TRATAMENTOS DE MODIFICAÇÃO TÉRMICA DO PROCESSO VAP HolzSysteme®.....	72
5.3 AVALIAÇÃO EXPEDITA DA QUALIDADE DA MADEIRA.....	77
5.3.1 Influência da taxa de aquecimento na Fase 1.....	77
5.3.2 Defeitos da madeira de <i>Eucalyptus grandis</i> original e modificada	

termicamente.....	81
6 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....	90
REFERÊNCIAS.....	93

Capítulo 2 – Anatomia e química da madeira de *Eucalyptus grandis* modificada termicamente pelo processo VAP HolzSysteme®

RESUMO.....	99
ABSTRACT.....	100
1 INTRODUÇÃO.....	101
2 OBJETIVOS.....	103
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	103
3 REVISÃO DE LITERATURA.....	104
3.1 ORIGEM E SILVICULTURA DO <i>Eucalyptus grandis</i>	104
3.2 ANATOMIA DA MADEIRA.....	106
3.2.1 Anatomia da madeira de <i>Eucalyptus grandis</i>	106
3.2.2 Variação longitudinal e radial das dimensões dos elementos anatômicos da madeira.....	109
3.2.3 Anatomia da madeira modificada termicamente.....	111
3.3 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MADEIRA.....	116
3.3.1 Polímeros.....	116
3.3.1.1 Polissacarídeos.....	117
3.3.1.1.1 Celulose.....	117
3.3.1.1.2 Hemiceluloses.....	118
3.3.1.2 Lignina.....	120
3.3.2 Extrativos.....	121
3.3.2.1 Extrativos orgânicos.....	124
3.3.2.2 Extrativos inorgânicos.....	125
3.4 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MADEIRA DE <i>Eucalyptus grandis</i>	126
3.5 QUÍMICA DA MADEIRA MODIFICADA TERMICAMENTE.....	128
4 MATERIAL E MÉTODOS.....	136
4.1 ANATOMIA DA MADEIRA.....	136
4.1.1 Amostragem.....	136
4.1.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	137
4.1.3 Descrição anatômica quantitativa.....	137
4.1.3.1 Mensuração das fibras.....	137
4.1.3.2 Mensuração dos vasos e raios.....	138
4.2 QUÍMICA DA MADEIRA.....	139
4.2.1 Amostragem.....	139
4.2.2 Análises.....	139
4.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	140
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	142
5.1 ANATOMIA.....	142
5.1.1 Descrição anatômica.....	142
5.1.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	143

5.1.3 Microscopia óptica.....	146
5.1.3.1 Fibras.....	146
5.1.3.2 Vasos.....	148
5.1.3.3 Raios.....	149
5.2 QUÍMICA DA MADEIRA.....	151
5.2.1 Holocelulose, lignina insolúvel e extrativos totais.....	151
5.2.2 Solubilidade e teor de cinzas.....	156
6 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....	165
REFERÊNCIAS.....	167

Capítulo 3 – Propriedades físicas da madeira de *Eucalyptus grandis* modificada termicamente pelo processo VAP HolzSysteme®

RESUMO.....	173
ABSTRACT.....	174
1 INTRODUÇÃO.....	175
2 OBJETIVOS.....	177
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	178
3.1 DENSIDADE DA MADEIRA.....	178
3.1.1 Densidade da madeira de <i>Eucalyptus grandis</i>	180
3.1.2 Variação longitudinal da densidade da madeira.....	180
3.1.3 Variação radial da densidade da madeira.....	182
3.1.4 Efeito da modificação térmica na densidade da madeira de <i>Eucalyptus grandis</i>	183
3.2 HIGROSCOPICIDADE DA MADEIRA.....	185
3.2.1 Efeito da modificação térmica na higroscopicidade da madeira.....	188
3.3 ANISOTROPIA DE CONTRAÇÃO E INCHAMENTO DA MADEIRA.....	191
3.3.1 Efeito da modificação térmica na anisotropia de contração e inchamento da madeira.....	193
3.3.2 Efeito da modificação térmica na anisotropia de contração e inchamento da madeira de <i>Eucalyptus grandis</i>	194
4 MATERIAL E MÉTODOS.....	197
4.1 DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE BÁSICA MÉDIA DA MADEIRA.....	197
4.2 DENSIDADE, INCHAMENTO E UMIDADE DE EQUILÍBRIO.....	199
4.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	201
4.3.1 Teste de Bartlett e análise de variância.....	201
4.3.2 Teste de identidade de modelos.....	202
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	203
5.1 DENSIDADE DAS ÁRVORES.....	204
5.2 UMIDADE DA MADEIRA.....	206
5.3 UMIDADE DE EQUILÍBRIO DA MADEIRA.....	208
5.4 ANISOTROPIA DE INCHAMENTO TOTAL DA MADEIRA.....	213
5.5 DENSIDADE DA MADEIRA.....	215
5.6 TESTE DE IDENTIDADE DE MODELOS.....	219
6 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....	223

REFERÊNCIAS.....	224
------------------	-----

Capítulo 4 – Resistência mecânica da madeira de *Eucalyptus grandis* modificada termicamente pelo processo VAP HolzSysteme®

RESUMO.....	228
ABSTRACT.....	229
1 INTRODUÇÃO.....	230
2 OBJETIVOS.....	232
3 REVISÃO DE LITERATURA.....	233
3.1 RESISTÊNCIA MECÂNICA DA MADEIRA.....	233
3.2 TIPOS DE RESISTÊNCIA MECÂNICA.....	238
3.3 RESISTÊNCIA MECÂNICA DA MADEIRA DE <i>Eucalyptus grandis</i>	239
3.4 RESISTÊNCIA MECÂNICA DA MADEIRA MODIFICADA TERMICAMENTE.....	240
3.4.1 Análise geral.....	240
3.4.2 Processos industriais europeus.....	246
3.4.3. Madeira de <i>Eucalyptus</i> sp. modificada termicamente.....	247
4 MATERIAL E MÉTODOS.....	250
4.1 ENSAIO DE FLEXÃO ESTÁTICA.....	250
4.2 ENSAIO DE COMPRESSÃO PARALELA ÀS FIBRAS.....	252
4.3 ENSAIO DE DUREZA JANKA.....	252
4.4 ENSAIO DE RESISTÊNCIA AO DESGASTE ABRASIVO.....	253
4.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	254
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	256
5.1 FLEXÃO ESTÁTICA.....	256
5.2 COMPRESSÃO PARALELA ÀS FIBRAS.....	259
5.3 DUREZA JANKA.....	269
5.4 RESISTÊNCIA AO DESGASTE ABRASIVO.....	273
6 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....	279
REFERÊNCIAS.....	280

Capítulo 5 – Resistência à biodeterioração da madeira de *Eucalyptus grandis* modificada termicamente pelo processo VAP HolzSysteme®

RESUMO.....	284
ABSTRACT.....	285
1 INTRODUÇÃO.....	286
2 OBJETIVOS.....	288
3 REVISÃO DE LITERATURA.....	289
3.1 DURABILIDADE NATURAL DA MADEIRA.....	289
3.2 FUNGOS APODRECEDORES.....	291
3.3 TÉRMITAS OU CUPINS.....	293

3.4 DURABILIDADE NATURAL DA MADEIRA DE <i>Eucalyptus grandis</i>	296
3.4.1 Biodeterioração por fungos apodrecedores.....	296
3.4.2 Biodeterioração por térmitas xilófagos.....	297
3.5 EFEITO DA MODIFICAÇÃO TÉRMICA NA RESISTÊNCIA À BIODETERIORAÇÃO POR ORGANISMOS XILÓFAGOS.....	298
3.5.1 Fungos apodrecedores.....	299
3.5.2 Térmitas xilófagos.....	301
3.5.3 Processos europeus.....	302
3.5.4 Madeira de <i>Eucalyptus grandis</i> modificada termicamente.....	304
4 MATERIAL E MÉTODOS	306
4.1 RESISTÊNCIA À DETERIORAÇÃO POR FUNGOS APODRECEDORES...	306
4.2 RESISTÊNCIA À DETERIORAÇÃO POR TÉRMITAS SUBTERRÂNEOS...	309
4.3 RESISTÊNCIA À DETERIORAÇÃO POR TÉRMITAS DE MADEIRA SECA	310
4.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	312
4.4.1 Resistência à deterioração por fungos apodrecedores.....	312
4.4.2 Resistência à deterioração por térmitas xilófagos.....	312
4.4.2.1 Perda de massa.....	313
4.4.2.2 Notas.....	314
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	315
5.1 DETERIORAÇÃO POR FUNGOS APODRECEDORES.....	315
5.2 DETERIORAÇÃO POR TÉRMITAS SUBTERRÂNEOS.....	321
5.3 DETERIORAÇÃO POR TÉRMITAS DE MADEIRA SECA.....	326
6 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	330
REFERÊNCIAS	331
CONSIDERAÇÕES FINAIS	336

1 INTRODUÇÃO

A madeira é um dos materiais mais antigos utilizados pela humanidade, porém o interesse em sua utilização não foi reduzido com o passar dos anos e com o avanço da tecnologia. Mesmo atualmente, no século XXI, com o progresso da Ciência e da Engenharia no sentido do desenvolvimento de novos materiais, a madeira continua a ser apreciada e utilizada, não havendo indícios de que venha a ser substituída completamente em suas aplicações.

Em todo o mundo há uma crescente demanda por materiais sustentáveis de construção, com vistas à redução das emissões de gás carbônico e do consumo de energia. A madeira, por causa dos baixos consumos energéticos de produção e conversão, fácil trabalhabilidade com ferramentas simples, elevada relação resistência mecânica:massa, desejáveis propriedades isolantes e peculiar valor estético, é um material de construção único, além de encontrar uma ampla gama de aplicações na sociedade.

Uma das características mais marcantes da madeira, como diferencial em relação a outros materiais, é a sua biodegradabilidade. Esta característica apresenta aspecto ambíguo, ou seja, ora favorável, ora desfavorável. Ao utilizar-se a madeira, espera-se que esta apresente a maior durabilidade natural possível; ou seja, apresente resistência aos organismos xilófagos e ao intemperismo.

No entanto, falando-se de sustentabilidade, a capacidade da madeira se degradar e retornar ao ciclo biogeoquímico a coloca à frente de outros materiais, como os plásticos, por exemplo. Talvez essa seja a sua grande vantagem, um material de origem renovável (árvores, que podem ser replantadas) e os seus resíduos podem facilmente ser incorporados na natureza. Essa característica traz um forte apelo ambiental à sua utilização ante os demais materiais de fontes não renováveis, o que tem sido destaque em nível mundial na atualidade com as preocupações de ordem ambiental do planeta.

A biodegradação da madeira se deve à mesma ser um material orgânico, composto majoritariamente de carbono, hidrogênio e oxigênio. De modo geral,

deseja-se que apresente a maior resistência possível em serviço, o que levou a busca e utilização de espécies madeireiras de durabilidade natural elevada.

A grande diversidade de espécies madeireiras tem garantido ao ser humano manejá-las, utilizando aquelas com propriedades desejáveis, para aplicação em fins específicos. Neste contexto, o impacto econômico dos produtos madeireiros é considerável. No entanto, a economia capitalista de escala e o crescimento da população mundial têm causado pressão sobre as áreas de florestas naturais, com o consequente desmatamento, perda de solo e redução da biodiversidade. A tendência natural é a progressiva redução do estoque de madeira de elevada qualidade, tanto para a construção civil, quanto para as demais aplicações.

Como medida paliativa, as autoridades governamentais têm criado mecanismos legais restritivos, buscando a proteção do ambiente natural, fauna e flora, tornando ainda mais difícil o acesso à madeira de elevada qualidade. Uma solução inicial para a manutenção do abastecimento é a utilização de espécies madeireiras nativas mais abundantes e menos nobres. Contudo, em geral, essas espécies apresentam baixo padrão de qualidade, notadamente em relação à durabilidade natural (“madeira branca”). Outra solução, que já tem sido largamente aplicada, é a utilização de espécies madeireiras oriundas de reflorestamento.

Para a utilização das espécies de baixa durabilidade natural, o ser humano buscou desenvolver tecnologias que as tornassem mais duráveis, e atualmente são amplamente conhecidas as técnicas industriais de proteção de madeiras com produtos químicos preservantes de natureza oleossolúvel e hidrossolúvel. Deve-se destacar, porém, que a utilização destes produtos tem sofrido uma série de barreiras e impedimentos a sua utilização, especialmente em produtos expostos ao contato direto com o ser humano, por causa de sua toxicidade. O arseniato de cobre cromatado (CCA), por exemplo, é um dos preservativos hidrossolúveis mais utilizados e vem sofrendo este tipo de restrição desde 2004 (LEBOW, 2010).

Anteriormente ao desenvolvimento de processos industriais que empregam produtos químicos para a preservação, o ser humano já utilizava métodos físicos para aumentar a durabilidade natural da madeira. De acordo com Finnish Thermowood Association (2003), já é conhecido há séculos que o aquecimento das camadas externas da madeira aumenta a resistência à biodeterioração para uso em

exteriores. De acordo com esta fonte, para citar um exemplo, os *vikings* utilizavam este método para tornar mais durável a madeira de uso externo em cercas e também em embarcações. Tal conhecimento empírico levou ao desenvolvimento de tecnologias que utilizam temperatura como forma de modificação da madeira natural, melhorando-se as suas propriedades originais.

A modificação térmica da madeira foi cientificamente estudada por Stamm e Hansen na década de 1930 (Alemanha) e por White, na década de 1940 (Estados Unidos da América). Na década de 1950, os alemães Bavendam, Runkel e Buro continuaram as pesquisas neste tema. Kollmann e Schneider publicaram suas descobertas na década de 1960 e Rusche e Burmester na de 1970. Recentemente, na década de 1990, trabalhos de pesquisa foram iniciados na Alemanha, Finlândia, França, Holanda (FINNISH THERMOWOOD ASSOCIATION, 2003) e Canadá, e têm se estendido até o presente.

O maior desenvolvimento em processos de modificação térmica da madeira ocorreu no continente europeu, o qual já possui processos em escala industrial, com investimento em pesquisa e desenvolvimento de tecnologia, normatização, além de um mercado consumidor consolidado. Os principais processos europeus são ThermoWood® (Finlândia), Retification® e Perdure® (França), Plato® (Holanda) e Menz OHT® (Alemanha).

A grande vantagem da utilização dos processos de modificação térmica em comparação aos métodos preservantes tradicionais é a não utilização de produtos químicos tóxicos na madeira, mas sim, a modificação de sua estrutura química pela ação física de calor (seco ou úmido) e pressão. Desta forma, o processo não promove nenhum tipo de impregnação de substâncias externas na madeira.

A pesquisa no tema de modificação térmica no Brasil teve início a partir da década de 1980 e vem crescendo em importância por causa do esforço pessoal e dedicação de alguns pesquisadores. Um crescimento significativo do conhecimento brasileiro sobre o tema ocorreu a partir da metade da década de 1990, com o início da pesquisa em nível de pós-graduação.

No entanto, o tema ainda necessita ser tratado com maior aprofundamento e sistematização pelos pesquisadores em nível nacional, buscando-se a organização

do setor e o desenvolvimento científico e tecnológico que irão dar suporte ao desenvolvimento industrial.

A pesquisa brasileira tem sido caracterizada pela utilização de equipamentos em escala laboratorial para a execução do processo de modificação térmica, sobretudo em madeira maciça de *Eucalyptus* spp. e *Pinus* spp., com o emprego predominante de calor seco, em temperaturas entre 120 e 220°C. As principais propriedades estudadas têm sido densidade e higroscopicidade; apesar de já terem sido efetuados trabalhos sobre anisotropia de contração e inchamento, resistência mecânica, resistência à biodeterioração e acabamentos superficiais, porém em menor escala. Assim, no Brasil, a pesquisa em nível industrial dos processos de modificação térmica é escassa.

O Brasil possui potencial para o desenvolvimento industrial de processos de modificação térmica da madeira. Uma das grandes vantagens do País, em relação aos europeus, é a oferta de matéria-prima de florestas plantadas para o abastecimento industrial, que pode ser ampliada por causa da disponibilidade de área (vasta extensão territorial), condições climáticas (clima tropical) e a avançada tecnologia genética e silvicultural disponível. A união destas características resulta em árvores com maiores taxas de crescimento, ou seja, maior produção de madeira, distinguindo-se das indústrias europeias, que utilizam principalmente madeiras nativas de coníferas, de crescimento lento.

Contudo, há que se considerar que a utilização de madeira de árvores jovens, com predominância de lenho juvenil, irá resultar em produtos de pior qualidade do que aqueles de árvores mais velhas, com maior proporção de lenho adulto, por causa da existência de diferenças significativas na anatomia e composição química desses tipos de lenho (TSOUMIS, 1991).

É possível se processar espécies madeireiras de baixo valor e durabilidade natural, como o *Eucalyptus* spp. e o *Pinus* spp., em produtos de maior valor agregado, como a madeira modificada termicamente. Neste cenário, o Brasil tem um grande potencial a ser explorado para entrar no mercado mundial de madeira modificada termicamente.

Deve-se ressaltar, no entanto, que a qualidade do produto final em todos os processos é estreitamente dependente da matéria-prima. Assim, a modificação térmica não propõe a transformação de madeira de baixa qualidade em produtos de elevado valor agregado; apenas assegura a alteração de algumas propriedades, sendo vantajosas para algumas aplicações, podendo, porém, ser desvantajosas em outras aplicações.

A revisão bibliográfica da literatura brasileira sobre o tema levou à descoberta do problema da falta de pesquisa de modificação térmica em nível industrial. Obviamente, todo processo industrial em desenvolvimento é pesquisado inicialmente em escala laboratorial, agregando-se conhecimento com as novas descobertas, até que o processo seja posto em prática em escala de produção. Por isto, não se podem desprezar os trabalhos desenvolvidos até o presente, pois são relevantes e têm conduzido outros pesquisadores a se interessarem pelo tema e a fundamentarem as novas pesquisas.

Conforme Rilling (2010), já existe um processo industrial de modificação térmica brasileiro, chamado VAP HolzSysteme®, em que a madeira modificada recebe o nome de *Thermally Modified Timber* (TMT). A empresa *TWBrazil* focalizou a pesquisa no desenvolvimento e aperfeiçoamento do equipamento que processa a madeira, carecendo, no entanto, de pesquisas a respeito das propriedades da madeira modificada termicamente.

O processo finlandês ThermoWood® é o mais organizado e difundido mundialmente na atualidade e, provavelmente, a madeira modificada produzida nele é a mais comercializada em nível mundial. Isto se deve à própria estrutura em nível corporativo da antiga *Finnish ThermoWood Association* (Associação Finlandesa ThermoWood), atual *International ThermoWood Association* (Associação Internacional ThermoWood).

No entanto, o fator primordial do sucesso da madeira ThermoWood® se deve ao amplo investimento do grupo em nível científico, com o desenvolvimento de pesquisas em universidades finlandesas e outros países escandinavos. Por isto, o processo ThermoWood® possui informações detalhadas dos seus produtos, com a classificação minuciosa das propriedades da madeira de acordo com as variáveis utilizadas em cada processo. Essas informações encontram-se na obra

ThermoWood® Handbook (FINNISH THERMOWOOD ASSOCIATION, 2003), singular dentre os processos de modificação térmica, dado o nível de organização e desenvolvimento tecnológico atingido pelo grupo.

Acredita-se que deve ser feito da mesma forma no Brasil, para que o processo de modificação térmica da madeira possa se desenvolver em nível industrial, atingindo o mercado interno e, depois, o externo.

A escolha do *Eucalyptus grandis* como a espécie do estudo foi porque este gênero representa 69,6% de toda a área de florestas plantadas do Brasil (ABRAF, 2012), e pelo fato desta ser a espécie mais reflorestada (BRACELPA, 2007). Além destes, um dos fatores decisivos para a entrada do Brasil no mercado de madeira modificada termicamente encontra-se no elevado potencial de suas florestas plantadas, como observado anteriormente, o que fez da escolha pelo *Eucalyptus grandis* uma decisão estratégica.

Nesse contexto, ao estudarem-se os casos de sucesso, entende-se que o desenvolvimento de um novo processo industrial é acompanhado de intensa pesquisa e desenvolvimento tecnológico.

2 OBJETIVOS

Diante desse cenário e da necessidade de gerar conhecimento que contribua para o desenvolvimento do processo de modificação térmica VAP HolzSysteme[®], foram propostos os objetivos a seguir.

2.1 OBJETIVO GERAL

Contribuir para o desenvolvimento da pesquisa científica sobre o tema da modificação térmica em nível industrial no Brasil, em especial o processo VAP HolzSysteme[®], buscando-se analisar o processo e propor melhorias, e estudar as modificações que ocorrem nas propriedades da madeira de *Eucalyptus grandis*.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

A pesquisa foi realizada em quatro tratamentos, que visaram basicamente analisar o efeito da temperatura final de processo nas propriedades da madeira. Para dar suporte ao cumprimento do objetivo geral, foram propostos os seguintes objetivos específicos:

- Descrever e avaliar o processo VAP HolzSysteme[®].
- Verificar se o processo promove alterações na estrutura anatômica da madeira.
- Estudar as alterações na composição química da madeira.
- Avaliar as alterações nas propriedades físicas e mecânicas da madeira.
- Testar a resistência à biodeterioração da madeira.

3 ESTRUTURA DA PESQUISA

A pesquisa foi estruturada em cinco capítulos. Inicialmente, foi realizada a Introdução, mostrando-se os aspectos relativos à contextualização do tema, a apresentação do problema e das justificativas, relevância, originalidade, contribuição científica e social, além dos objetivos da pesquisa.

No Capítulo 1 o processo de modificação térmica foi revisado em nível nacional e internacional, além de ter sido realizada a abordagem do processo VAP HolzSysteme[®], e descritos a metodologia de coleta e amostragem da madeira e os tratamentos utilizados. A metodologia geral encontra-se neste capítulo, e os demais capítulos apresentam apenas a metodologia específica dos ensaios utilizados, sendo recorrentes ao Capítulo 1 para compreensão global da metodologia. Deste ponto em diante foram apresentadas conclusões concernentes ao respectivo aspecto avaliado em cada capítulo.

No Capítulo 2 foram abordados os aspectos da anatomia da madeira, com os resultados da microscopia óptica e eletrônica de varredura, com atenção aos aspectos quantitativos e qualitativos, respectivamente. Ainda, foram realizadas as análises químicas da madeira pelos métodos clássicos preconizados pela TAPPI - *Technical Association of the Pulp and Paper Industry* (Associação Técnica da Indústria de Polpa e Papel), para análise dos teores de holocelulose, lignina insolúvel, cinzas e as solubilidades da madeira em água quente e fria, etanol:tolueno e NaOH a 1%.

No Capítulo 3 foram investigadas as propriedades físicas da madeira, em que foram avaliadas a densidade básica das árvores, densidade da madeira (anidra, básica e aparente), higroscopicidade e anisotropia de inchamento.

No Capítulo 4 foram estudadas as propriedades mecânicas da madeira, em que foram avaliadas as resistências de flexão estática (módulo de ruptura e módulo de elasticidade), compressão paralela às fibras, dureza Janka e desgaste abrasivo.

No Capítulo 5 foi abordada a resistência da madeira à biodeterioração com base em ensaios laboratoriais com térmitas de madeira seca, térmitas subterrâneos e fungos de podridão branca e parda.

Por último, foram apresentadas considerações finais valendo-se dos resultados obtidos em todos os capítulos, indicando-se perspectivas de pesquisas futuras.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL (BRACELPA). **Relatório estatístico florestal 2007**. Disponível em: <http://www.ipef.br/estatisticas/relatorios/Bracelpa-Relatorio_Estatistico_Florestal-2007.pdf>. Acesso em: 16/11/2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DOS PRODUTORES DE FLORESTAS PLANTADAS (ABRAF). **Anuário estatístico da ABRAF 2012 ano base 2011**. Brasília, 2012.

FINNISH THERMOWOOD ASSOCIATION. **ThermoWood® handbook** Helsink, 2003.

LEBOW, S.T. Wood preservation. In: FOREST PRODUCTS LABORATORY. **Wood Handbook: wood as an engineering material**. Madison: United States Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory, 2010. p.15-1 – 15-28.

RILLING, E.A.G. **Madeira modificada com calor: TMT – Thermally modified timber**. Ponta Grossa, 2010. Informativo Técnico TWBrazil.

TSOUMIS, G. T. **Science and technology of wood: structure, properties, utilization**. New York: Chapman & Hall, 1991.

Capítulo 1 – Processo brasileiro de modificação térmica VAP HolzSysteme®

RESUMO

A modificação térmica da madeira vem sendo estudada cientificamente há quase um século, contudo consolidou-se industrialmente na Europa apenas a partir dos anos 1990. Naquele continente encontram-se em operação os principais processos industriais da atualidade: o finlandês ThermoWood®, os franceses Retification® e Perdure®, o holandês Plato® e o alemão Menz OHT®. A partir de 2006, a empresa brasileira *TWBrazil* iniciou suas pesquisas sobre modificação térmica, e atualmente existe um processo industrial no Brasil, chamado VAP HolzSysteme®. Este capítulo serve de base para os demais, porque nele encontram-se descritos a metodologia de amostragem, os tratamentos avaliados em toda a pesquisa e o processo VAP HolzSysteme®. Os objetivos deste capítulo foram, com base na revisão bibliográfica, analisar o estado da arte da pesquisa do tema no Brasil, propor uma nomenclatura padrão para o processo e comparar o VAP HolzSysteme® com os principais processos europeus. Outro objetivo foi analisar de forma expedita a qualidade da madeira de *Eucalyptus grandis* modificada termicamente nas temperaturas finais de 140, 160 e 180°C, em relação à madeira original (tratamento Testemunha). Concluiu-se que se deve adotar a nomenclatura padrão modificação térmica, em vez de retificação térmica e termoretificação. O processo VAP HolzSysteme® é único, diferente daqueles desenvolvidos na Europa. Contudo, melhorias significativas são demandadas, tanto no aspecto operacional do equipamento, com relação ao controle das variáveis de processamento, quanto nas fases do processo em si. O aperfeiçoamento ocorrerá à medida que mais pesquisas forem desenvolvidas. A qualidade original da madeira e a temperatura final de ciclo foram significativas na qualidade do produto, entretanto, a madeira modificada termicamente a 140°C apresentou qualidade semelhante à Testemunha, indicando que as variáveis utilizadas neste tratamento foram satisfatórias. Para o futuro aperfeiçoamento, recomenda-se que os parâmetros utilizados no processo a 140°C devam ser adotados como base.

Palavras-chave: Modificação térmica. Processos europeus. VAP HolzSysteme®. Análise do processo. Qualidade do produto.

Chapter 1 – Brazilian process of thermal modification VAP HolzSysteme®

ABSTRACT

Thermal modification of wood has been scientifically studied for almost one century, although it was industrially consolidated in Europe only on the 1990's. Nowadays, can be found in operation in that continent the most important industrial processes of the world: the Finnish ThermoWood®, the French Retification® and Perdure®, the Netherlander Plato® and the German Menz OHT®. From 2006 the company *TWBrazil* started its own research on thermal modification, and nowadays there is a Brazilian process named VAP HolzSysteme®. The further chapters are based on this one, because here there were described the sampling methodology, the evaluated treatments and the VAP HolzSysteme® process. Based on the bibliographic revision, the aims of this chapter were to analyze the state of the art of the theme in Brazil, to propose a standard technical name for the process and to compare VAP HolzSysteme® process with the European ones. Another aim was to analyze, expeditiously, the quality of thermally modified *Eucalyptus grandis* wood in the final cycle temperatures of 140, 160 and 180°C, comparing them to the original wood. It was concluded that it should be adopted the nomenclature thermal modification, instead of heat treatment or thermal treatment. VAP HolzSysteme® is a unique process, different from the European ones. However, significant improvements are demanded, both in terms of operating equipment for the control of processing variables, and the phases of the process itself. The improvement will occur as more researches are developed. The original quality of wood and the final temperature cycle were significant in product quality, however, thermally modified wood at 140°C showed a similar quality to the original, indicating that the variables used in this process were satisfactory. Further process improvement must be based on the variables used in treatment at 140°C.

Key words: Thermal modification. European processes. VAP HolzSysteme®. Process analysis. Wood quality analysis.

1 INTRODUÇÃO

Os estudos sobre modificação térmica da madeira são conhecidos desde, pelo menos, a década de 1920, e é um tema que já foi largamente estudado na Europa para aplicação em madeiras comerciais do Hemisfério Norte.

Atualmente, pesquisadores de todo o mundo têm se interessado em desenvolver pesquisas utilizando essa técnica, porque já são conhecidos os benefícios que traz às propriedades da madeira, tais como redução da higroscopicidade, aumento da estabilidade dimensional (anisotropia de contração e inchamento) e aumento da resistência à biodeterioração por organismos xilófagos.

O interesse científico também é em razão do elevado preço atingido pela madeira e pelo mercado consumidor (majoritariamente europeu) de 120.000 m³.ano⁻¹, que vem crescendo a uma taxa média de 30% ao ano.

No Brasil, algumas pesquisas esparsas vêm sendo desenvolvidas desde o início da década de 1980, recebendo maior enfoque a partir do ano 2000. No entanto, tais pesquisas foram pouco conclusivas a respeito da relação entre os pontos positivos e negativos desta tecnologia e do porquê de tais modificações na madeira. Neste cenário, este estudo vem preencher uma lacuna sobre o efeito da modificação térmica nas propriedades da madeira de *Eucalyptus grandis*, a espécie de eucalipto mais utilizada em reflorestamentos no Brasil.

Outro ponto abordado será explicar o porquê de tais propriedades serem modificadas, em nível químico e microscópico, e não tão somente quantificar e expor as modificações observadas nas propriedades da madeira, aprofundando o tema para o cenário da pesquisa brasileira. Os resultados deste trabalho visam ajudar a modificar algumas propriedades indesejáveis da madeira de *Eucalyptus grandis* cultivada no Brasil, por exemplo, aumentar a estabilidade dimensional e a resistência à biodeterioração. Comprovada a melhoria das propriedades tecnológicas da madeira e a viabilidade econômica da modificação térmica, será possível agregar maior valor aos seus produtos e incluir o Brasil, em um futuro próximo, no mercado promissor de madeira modificada termicamente.

2 OBJETIVOS

Os objetivos do capítulo foram:

- Analisar, de forma expedita, a qualidade da madeira de *Eucalyptus grandis* modificada termicamente pelo processo brasileiro VAP HolzSysteme® nos diferentes tratamentos.

Com base na revisão bibliográfica sobre modificação térmica:

- Analisar o estado da arte da pesquisa do tema no Brasil.
- Propor uma nomenclatura padrão para o processo no Brasil.
- Comparar o processo brasileiro de modificação térmica VAP HolzSysteme® com os principais processos industriais europeus da atualidade.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 NOMENCLATURA TÉCNICA DO PROCESSO

A primeira dificuldade encontrada ao estudar o tema da utilização de temperatura para a modificação da estrutura química da madeira foi a respeito da nomenclatura técnica do processo. Como os principais processos industriais são europeus, buscou-se na literatura científica daquele continente a forma pela qual os pesquisadores os denominam tecnicamente.

A análise dos artigos científicos utilizados neste trabalho, publicados pelos grupos de pesquisa europeus, revelou a utilização de três nomenclaturas técnicas, notadamente, que se encontram apresentadas em ordem de frequência no QUADRO 1.1. Em alguns casos, os pesquisadores designam o produto, e o adjetivo recai na madeira, e em outros casos o mesmo recai no processo, contudo, em ambas as situações foram classificados na mesma nomenclatura.

ORDEM	PROCESSO	MADEIRA/PRODUTO
1º	<i>Heat treatment</i> (tratamento com calor)	<i>Heat treated wood</i> (tratada com calor)
2º	<i>Thermal modification</i> (modificação térmica)	<i>Thermally modified wood</i> (modificada termicamente)
3º	<i>Thermal treatment</i> (tratamento térmico)	<i>Thermally treated wood</i> (tratada termicamente)

Entre parênteses encontram-se traduções livres dos termos ingleses.

QUADRO 1.1 - PRINCIPAIS NOMENCLATURAS TÉCNICAS ADOTADAS POR PESQUISADORES EUROPEUS

Existe ampla preferência (cerca de 80%) dentre os artigos científicos analisados pelo termo *tratamento com calor*, seguido por *modificação térmica* (cerca de 16%). O termo *tratamento térmico* é uma mescla das nomenclaturas anteriores, e é menos utilizado (cerca de 6%). Um dos problemas da primeira nomenclatura é o uso da palavra calor, que é uma medida física definida por Bonjorno *et al.* (1999) como “a energia térmica em trânsito, entre dois corpos ou sistemas, decorrente apenas da existência de uma diferença de temperatura entre eles”. Na verdade,

quando os pesquisadores utilizam o termo calor, eles querem dizer que a madeira será submetida nesses processos a elevadas temperaturas, normalmente entre 160 e 260°C.

Porém, os conceitos de temperatura e calor são diferentes, porque conforme Bonjorno *et al.* (1999), temperatura é “uma grandeza física que mede o estado de agitação das partículas de um corpo, caracterizando o seu estado térmico”. Assim, os autores estão designando o estado térmico, elevadas temperaturas, em que as madeiras são submetidas.

O atual *FPIInnovations - Canada's Wood Products Research Institute* (Instituto de Pesquisas de Produtos Madeireiros do Canadá), antigo *FORINTEK*, coordena um programa chamado *Value to Wood* (valor para a madeira), que inclui projetos relacionados com madeira modificada termicamente¹. Por este ser um produto novo no mercado canadense, foi publicada uma nota técnica em que se realizou a seguinte divisão:

a) Tratamento com calor (*heat treatment*): a madeira tratada com calor (*heat treated* ou HT) é aquela submetida ao processo de secagem em câmara artificial (*kiln drying* ou KD), em que o centro das peças deve atingir a temperatura mínima de 56°C, por um período mínimo de 30 minutos, e recebe a designação HT-KD após processada (FORINTEK, 2003). A madeira HT-KD é tratada particularmente para atender regulamentações fitossanitárias de exportação de madeira serrada e para embalagens, como descrito nas *Normas Internacionales para Medidas Fitosanitarias: Directrices para reglamentar el embalaje de madera utilizado en el mercado internacional* — NIMF N° 15 (FAO, 2002). As temperaturas utilizadas nos tratamentos HT-KD (40-90°C) não são capazes de provocar modificação química nos polímeros da estrutura da parede celular, mas sim, causam o aquecimento e início da liberação da água da madeira em forma de vapor (PINHEIRO *et al.*, 2008).

b) Modificação térmica (*thermal modification*): processo que utiliza temperaturas entre 140 e 260°C, ou seja, maiores do que as utilizadas em secagem artificial a altas temperaturas e abaixo daquelas da torrefação, com o objetivo de modificar a estrutura química da madeira, resultando em um produto com propriedades

¹ Disponível em: <<http://www.valuetowood.ca>>.

diferentes da madeira original. As propriedades da madeira sofrem apenas pequenas modificações com a utilização de temperaturas inferiores a 140°C, enquanto degradações inaceitáveis para esse tipo de produto são atingidas acima de 260°C (FORINTEK, 2003; HILL, 2006).

Ambos os processos utilizam calor para atingirem seus objetivos e por isso podem ser comumente chamados de “térmicos”. No entanto, um causa modificação química da estrutura da parede celular, enquanto o outro não tem esta capacidade. De fato, o objetivo da nota técnica do FORINTEK (2003) foi esclarecer que a modificação térmica é um processo distinto da secagem artificial para fins de controle fitossanitário e, portanto, não se podem utilizar ambas as nomenclaturas indiscriminadamente para um mesmo processo.

Ressalta-se que o *FPInnovations*, embora não seja um instituto europeu (onde a maioria da madeira modificada termicamente é produzida), tem realizado muitas pesquisas nesse tema, prova disso é o programa *Value to Wood*. Além disto, a empresa canadense *Pluri-Capital Incorporation* (*PCI Industries*) adquiriu a antiga companhia francesa BCI, que era detentora da patente do processo de modificação térmica *Perdure*®, que passou à *PCI Industries*.

No ano de 2001 ocorreu um seminário na França, que gerou um documento (COST ACTION E22, 2001) que apresentou os cinco principais processos industriais de modificação térmica desenvolvidos na Europa, até então: o finlandês *ThermoWood*®, o holandês *Plato*®, os franceses *Retification*® e *Perdure*® e o alemão *Menz OHT*®. Para tal, foram convidados os principais especialistas europeus de cada processo (JÄMSÄ; VIITANIEMI, 2001; MILITZ; TJEERDSMA, 2001; RAPP; SAILER, 2001; SYRJÄNEN, 2001; VERNOS, 2001).

Nota-se que o próprio título do documento – “*Review on heat treatments of wood*” (COST ACTION E22, 2001), pode sugerir de se tratar de uma revisão de secagem convencional da madeira (*heat treated – kiln drying* ou HT-KD), como discutido anteriormente. No entanto, no prefácio do documento está descrito que os cinco processos apresentados utilizam calor (*heat treatments*), que modificam as propriedades da madeira (*modification treatments*) e, que geram como produto, madeira modificada termicamente (*thermally modified wood*).

Da mesma forma, há autores que em publicações diferentes não adotam a mesma nomenclatura. Por exemplo, Boonstra *et al.* (2007) utilizou o termo *modificação térmica*, e em outras publicações (Boonstra *et al.*, 2006a, 2006b), *tratamento térmico*. Esteves *et al.* (2008) chamou o processo de *tratamento térmico*, e em outras publicações (Esteves *et al.*, 2007; Esteves *et al.*, 2011) de *tratamento com calor*. Da mesma forma que neste último, ocorreu nos trabalhos de Kocaefe *et al.* (2008) e Kocaefe *et al.* (2010).

Assim, conclui-se que os principais pesquisadores europeus utilizam as diferentes nomenclaturas (*tratamento com calor*, *modificação térmica* e *tratamento térmico*) para se referirem a um mesmo processo, ou seja, aquele em que a madeira sofre modificação química dos polímeros da estrutura da parede celular com a utilização de elevadas temperaturas.

Ressalta-se que os processos europeus foram desenvolvidos em países não nativos da Língua Inglesa e que publicam artigos neste idioma, o que pode ter levado a essa aparente falta de entendimento com a nomenclatura técnica de um mesmo processo. Porém, não é possível, pelo menos por intermédio dos trabalhos publicados, saber a real motivação que leva cada pesquisador a nomear um processo em particular.

Apesar de não ser a nomenclatura mais utilizada (QUADRO 1.1), sugere-se o termo *modificação térmica* como o mais adequado, conforme a discriminação realizada por FORINTEK (2003) e as demais colocações realizadas até aqui. Esta sugestão torna-se mais embasada em virtude da apresentação de dois fatos: o evento ECWM - *European Conference on Wood Modification* (Conferência europeia sobre modificação da madeira) e o livro *Wood modification: chemical, thermal and other processes* (HILL, 2006).

A primeira edição do ECWM ocorreu no ano de 2003 em Ghent, na Bélgica, e em setembro de 2012 ocorreu a sexta edição do evento, em Ljubljana, Eslovênia. Ao longo de seis edições, o ECWM se consolidou como o mais importante congresso mundial sobre as tecnologias de *modificação da madeira*, congregando as principais empresas e pesquisadores da área.

O programa tradicional do ECWM² tem considerado aspectos econômicos e técnicos dos processos, além da questão ambiental, com foco principal nas modificações térmica (incluindo a óleo-térmica), química e por impregnação, que possuem produção em escala industrial. Além destes, também têm sido abordados os processos de modificação de superfície, que envolvem modificação química e biológica utilizando enzimas ou processos físicos, tal como ação mecânica e térmica, micro-ondas e plasma.

3.1.1 Modificação da madeira

A modificação da madeira é um método utilizado para alterar o material original, buscando superar ou melhorar uma ou mais características indesejáveis. O objetivo da modificação, por exemplo, pode ser tornar a madeira mais resistente à biodeterioração, mais estável dimensionalmente, reduzir a higroscopicidade ou aumentar a resistência ao intemperismo (HILL, 2006).

Contudo, a madeira modificada não pode tornar-se tóxica, pela adição de substâncias que já são naturalmente biocidas, como ocorre nas indústrias convencionais de preservação com produtos solúveis em água (HOMAN *et al.*, 2000; HILL, 2006). Da mesma forma, para que um produto possa ser classificado como *modificado*, as propriedades melhoradas não podem ter perda de desempenho durante o ciclo de vida útil do mesmo. Por exemplo, o envernizamento acarreta em redução da higroscopicidade, porém a remoção do produto retorna-o ao estado original, não se adequando ao conceito de madeira modificada (HILL, 2006).

Stamm (1964) agrupou em cinco os métodos utilizados até aquele momento para conferir maior estabilidade dimensional à madeira e derivados, em que cada um possui subdivisões. Dentre eles, encontra-se o que preconiza a redução da higroscopicidade pela estabilização com calor (*heat stabilization*), em que a madeira contrai e incha menos, além de se tornar mais resistente à degradação por fungos, como efeito secundário.

² Disponível em: <http://www.ecwm6.si/Files/ECWM6_call_for_abstracts.pdf>.

Atualmente, os métodos de modificação da madeira dividem-se em: química, de superfície, por impregnação e térmica (HILL, 2006), e envolvem alguns, porém não todos, propostos por Stamm (1964). De particular importância encontra-se a estabilização com calor, classificada atualmente como modificação térmica.

Os processos de modificação da madeira podem ser divididos em passivos ou ativos. A modificação passiva promove alterações nas propriedades, porém sem alterar a composição química do material, enquanto na ativa ambas ocorrem (HILL, 2006). A modificação térmica se enquadra nesta última, porque, em maior ou menor extensão, os diferentes processos de modificação térmica alteram os principais polímeros da parede celular: celulose, lignina e hemiceluloses (HOMAN *et al.*, 2000; HILL, 2006).

3.2. A PESQUISA DE MODIFICAÇÃO TÉRMICA NO BRASIL

No Brasil, a modificação térmica da madeira ainda foi pouco desenvolvida cientificamente e o esforço de poucos pesquisadores tem colocado este tema em pauta nas revistas e congressos científicos brasileiros desde, pelo menos, a década de 1980. A pesquisa brasileira realizada até o presente ocorreu predominantemente em escala laboratorial, com raros trabalhos em escala industrial. Os equipamentos comumente utilizados na modificação térmica da madeira são estufas elétricas (forno *Pasteur*), muflas e autoclaves, que são representadas na FIGURA 1.1.

Os trabalhos pioneiros investigaram a influência do aquecimento na higroscopicidade (umidade de equilíbrio) e algumas propriedades da madeira de *Eucalyptus saligna*. Na época, denominou-se o processo como *aquecimento*, em que foi utilizada uma estufa com circulação forçada de ar em três temperaturas (105, 130 e 155°C) e diferentes ciclos de duração (10, 20, 40, 80 e 160 horas) (VITAL; DELLA LUCIA, 1982; VITAL *et al.*, 1983).



FIGURA 1.1 - PRINCIPAIS EQUIPAMENTOS UTILIZADOS NA PESQUISA BRASILEIRA PARA MODIFICAÇÃO TÉRMICA DA MADEIRA

FONTE: Modificado de SP Labor Equipamentos para Laboratórios (2012)

De acordo com as fontes consultadas, a primeira utilização do termo *retificação térmica* para o processo ocorreu posteriormente. O objetivo da pesquisa foi realizar estudos preliminares sobre tratamento térmico da madeira a temperaturas inferiores às usadas na torrefação. Também foi utilizada a madeira de *Eucalyptus saligna*, processada em mufla, com taxa de aquecimento de $0,02^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, atingindo-se as temperaturas finais de 180, 200 e 220°C (BRITO, 1993).

Em outra pesquisa pioneira, o efeito da *retificação térmica* foi avaliado como tratamento para o aumento da durabilidade natural de estacas e mourões de cerca (QUIRINO, 1997).

A primeira pesquisa em nível de pós-graduação no Brasil foi uma dissertação de mestrado, que teve como objetivo avaliar as alterações nas propriedades de envernizamento, colagem e cor das madeiras de *Eucalyptus saligna* e *Pinus caribaea* var. *hondurensis*. Para a realização dos tratamentos, foi utilizada uma estufa dotada de aquecimento por resistências elétricas e temperaturas entre 120 e 180°C . Nota-se a utilização pela primeira vez do termo *termorretificação* como sinônimo para *retificação térmica* (PINCELLI, 1999).

Como base para a denominação do processo, Pincelli (1999) utilizou os trabalhos publicados por pesquisadores franceses, principalmente Duchez e

Guyonnet (1998)³, Gohar e Guyonnet (1998)⁴ e Guyonnet e Burgois citado por Weiland *et al.* (1998)⁵.

Na França foram desenvolvidos dois processos principais de modificação térmica da madeira, e um deles é patenteado sob o nome de Retification® (VERNOIS, 2001), o que leva aos pesquisadores daquele país, que desenvolvem pesquisa sobre este processo em específico, a chamarem o produto de madeira retificada (*retified wood*).

Em Língua Portuguesa, o verbo Retificar (FERREIRA, 2008) significa tornar reto, corrigir, emendar, dentre outros significados que não se enquadrariam para madeira maciça. No entanto, isso pouco esclarece a respeito dos processos de modificação térmica da madeira. Pincelli (1999) já havia chegado à mesma conclusão, relatando que apenas com o termo *retificação* não se faz nenhuma menção ao uso de calor como elemento de ação e, diante disso, propôs os termos *retificação térmica* e *termorretificação*.

A partir do ano de 2002 as pesquisas brasileiras sobre modificação térmica da madeira se intensificaram, e a tendência geral dos pesquisadores foi denominar o processo como *retificação térmica*, *termorretificação* ou *tratamento térmico* e, às vezes, mais de um no mesmo trabalho. Em busca no vocabulário ortográfico disponível no sítio eletrônico da Academia Brasileira de Letras, verificou-se que o vocábulo *termorretificação* não consta na Língua Portuguesa⁶, sendo, portanto, um neologismo.

A segunda pesquisa em pós-graduação também foi uma dissertação, em que foi avaliada a resistência da madeira *termorretificada* de *Eucalyptus grandis* ao ataque de cupim de madeira seca *Cryptotermes brevis*. Para a realização dos tratamentos, foi utilizada uma estufa dotada de aquecimento por resistências elétricas e temperaturas finais entre 120 e 200°C (PESSOA, 2002).

³ DUCHEZ, L.; GUYONNET, R. Principles & applications of wood retification. Apresentado ao 5° World Conference on Timber Engineering, Lausanne, 1998.

⁴ GOHAR, P.; GUYONNET, R. Development of wood retification process at the industrial stage. Apresentado ao 4. Symposium International, Cannes, 1998.

⁵ WEILAND, J.J.; GUYONNET, R.; GIBERT, R. Analyse de la Pyrolyse Menagee du Bois par un Couplage TG-DSC-IRTF. **Journal of Thermal Analysis**, v.51, p.265-274, 1998.

⁶ Disponível em: <<http://www.academia.org.br/abl/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?sid=23>>.

Estudos sobre *retificação térmica* e transição viscoelástica da lignina da madeira de *Eucalyptus grandis* foram realizados valendo-se de análise termogravimétrica (TG) e análise calorimétrica diferencial (DSC), ambas executadas em um forno com ambiente inerte pela utilização de gás argônio (QUIRINO; VALE, 2002).

Foi avaliado o efeito da *retificação térmica* na higroscopicidade da madeira de *Pinus caribaea* var. *hondurensis*. Para tal, foram delineados quatro tratamentos, cada um correspondente a uma temperatura final entre 120 e 180°C, utilizando uma autoclave (BORGES; QUIRINO, 2004).

As propriedades físicas da madeira *termorretificada* de *Eucalyptus grandis* foram avaliadas, em que foram delineadas cinco temperaturas finais de processo (entre 120 e 200°C), utilizando-se e uma estufa com aquecimento elétrico (BRITO *et al.*, 2006).

Posteriormente, foi publicada a primeira tese de doutorado no Brasil sobre o tema, em que o processo foi denominado *tratamento térmico*. O objetivo da pesquisa foi reduzir a variação da cor da superfície das espécies nativas *Simarouba amara*, *Sextonia rubra* e *Cariniana micrantha*, aplicando-se uma combinação de duas temperaturas (150 e 200°C) e durações de ciclo (uma e duas horas), em estufa com ventilação forçada (GOUVEIA, 2008).

A primeira tese com madeira de reflorestamento foi publicada no ano seguinte, em que foi avaliado o efeito da *termorretificação* nas propriedades físicas, mecânicas e resistência a fungos da madeira de *Eucalyptus grandis*. Para tal, foram delineados cinco tratamentos, com temperaturas entre 140 e 220°C, que foram executados em uma estufa elétrica (CALONEGO, 2009). A partir de então, a quantidade de pesquisas vem crescendo significativamente em todos os níveis, desde monografias de conclusão de curso até teses de doutorado.

Foi feita uma monografia sobre o efeito da *termorretificação*, sob duas condições de temperatura (200 e 220°C), nas propriedades físicas e químicas da madeira de *Corymbia citriodora*. Para a realização dos tratamentos foi utilizada uma estufa, em que a madeira foi mantida pelo período de cinco horas (NUNES, 2009).

Foram avaliadas as mudanças estruturais e das propriedades da superfície ocorridas na madeira *termorretrificada* de *Eucalyptus grandis* e *Araucaria angustifolia*. Para tal, foram utilizadas cinco temperaturas finais de *termorretrificação*, entre 120 e 180°C, utilizando-se de uma mufla (OLIVEIRA, 2009).

Outra tese de doutorado estudou o efeito da *termorretrificação* nas propriedades físicas e mecânicas da madeira de *Aspidosperma populifolium*, *Dipteryx odorata*, *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus* sp. e *Mimosa scabrella*. Foram utilizados três equipamento diferentes para a *termorretrificação* (prensa, estufa a vácuo e estufa com nitrogênio), nas temperaturas de 180, 200 e 220°C, por uma hora (ARAÚJO, 2010).

O efeito do tempo e da temperatura de *retificação térmica* na higroscopicidade da madeira de *Eucalyptus grandis* foram avaliados, utilizando-se uma estufa elétrica com circulação forçada de ar, e seis tratamentos correspondentes a combinação de diferentes temperaturas (200 e 230°C) e durações de ciclo (uma, duas e três horas) (BATISTA; KLITZKE, 2010).

A variação da cor da madeira *termorretrificada* de *Eucalyptus grandis* foi tema de uma monografia, em que foram avaliadas diferentes combinações de temperatura (180, 200, 215 e 230°C) e duração de ciclo (15 minutos, duas horas e quatro horas), utilizando-se estufa elétrica. Ficou comprovado que a madeira submetida às condições mais severas de processamento apresentou coloração mais escura (LOPES, 2010).

A primeira pesquisa brasileira sobre modificação térmica em escala industrial foi uma monografia de conclusão de curso, publicada em 2010. Na ocasião, o processo foi chamado de *termotratamento*, e o trabalho foi desenvolvido na empresa *TWBrazil*, localizada em Ponta Grossa, Paraná, mesma empresa em que foi realizado o presente estudo. A madeira de *Tectona grandis* foi submetida às temperaturas de 140, 160 e 180°C, determinando-se algumas propriedades físicas e mecânicas (MIRANDA, 2010).

A *retificação térmica* da madeira das espécies *Eucalyptus grandis* e *Pinus taeda* foi tema de uma dissertação de mestrado. Para tal, foi delineado um processo

combinado, em que a madeira foi processada em autoclave a 130°C e 2 kgf.cm⁻² por três horas, e em estufa elétrica a 160°C por igual período (MODES, 2010).

Batista *et al.* (2011) foram os primeiros pesquisadores brasileiros a utilizarem o termo *modificação térmica* em uma publicação nacional, em vez dos consagrados *retificação térmica* ou *termorretificação*. Estudou-se o efeito de duas diferentes temperaturas (200 e 230°C) na anisotropia de inchamento da madeira de *Eucalyptus grandis*. Contudo, pesquisadores brasileiros utilizaram anteriormente, em uma publicação internacional, o termo *thermally-modified wood* (madeira modificada termicamente). Porém, denominaram o processo como *thermal treatment* (tratamento térmico), ou seja, uma mescla das principais nomenclaturas de produto e processo, conforme apresentado no QUADRO 1.1 (CALONEGO *et al.*, 2010).

Foi analisado o efeito da *termorretificação* na cor da madeira das espécies *Eucalyptus grandis* e *Pinus caribaea* var. *hondurensis*. As madeiras foram submetidas a vários tratamentos em uma estufa dotada de sistema de aquecimento por resistência elétrica, com circulação forçada de ar (BRITO; MOURA, 2011).

Lengowski (2011) desenvolveu o segundo trabalho brasileiro sobre modificação térmica em escala industrial, também na empresa *TWBrazil*. O processo foi chamado de *termorretificação*, e foram avaliadas a anatomia, a química, e as propriedades físicas e mecânicas das madeiras de *Eucalyptus grandis*, *Pinus taeda* e *Tectona grandis* submetidas a 160°C.

Por último, Poubel (2011)⁷ desenvolveu monografia sobre o efeito da *termorretificação* nas propriedades físicas, químicas e cor da madeira normal e de compressão de *Pinus caribaea*. O processamento foi realizado em uma estufa de laboratório, utilizando-se de duas diferentes temperaturas (200 e 220°C) pelo período de duas horas.

Semelhante ao caso europeu, saber a real motivação que leva cada pesquisador a designar o processo utilizado em seus trabalhos é tarefa praticamente

⁷ A revisão dos trabalhos brasileiros foi encerrada em abril de 2012, portanto, trabalhos publicados posteriormente a este período não constam no levantamento bibliográfico. Ainda, o objetivo desta parte não foi exaurir as pesquisas realizadas, destacando-se apenas as principais, por causa do aspecto histórico. Assim, certamente, algum trabalho pode não ter sido citado. Há informações concretas sobre outras pesquisas em nível de pós-graduação sendo realizadas atualmente nas Universidades Federais do Espírito Santo, Paraná e Rural do Rio de Janeiro.

impossível, embasando-se apenas na leitura dos trabalhos publicados. Para resolver tal questão da nomenclatura técnica, seria necessário a realização de um congresso sobre o estado da arte do tema em nível nacional.

Ao longo do trabalho, utilizou-se *modificação térmica da madeira* para se referir ao processo que utiliza temperaturas elevadas e altera a estrutura química dos polímeros da parede celular da madeira, como sugerido por Homan *et al.* (2000), FORINTEK (2003) e Hill (2006), por se acreditar que este termo seja mais coerente. Ao citar trabalhos de outros pesquisadores, deste ponto em diante, também se utilizou o mesmo termo, com o objetivo de padronizar a redação.

3.3 PRINCIPAIS PROCESSOS DE MODIFICAÇÃO TÉRMICA EM COMERCIALIZAÇÃO NA EUROPA

A utilização de elevadas temperaturas, por intermédio do fogo, para tornar a madeira de armas, cercas e postes mais resistente já é empiricamente conhecida e praticada pela humanidade há séculos (PERDURE, 2011).

Alguns produtos de madeira modificada termicamente foram comercializados até meados do século XX, na Alemanha e nos Estados Unidos da América, porém, não obtiveram sucesso no mercado por causa da larga oferta de madeira de elevada qualidade (ESTEVES; PEREIRA, 2009). Contudo, atualmente, dentre os diversos processos de modificação que têm sido estudados, a modificação térmica é o mais avançado comercialmente (HILL, 2006).

Embora a pesquisa sobre o tema de modificação térmica de madeiras tenha quase um século, a instalação de plantas industriais e a retomada da comercialização deste produto é relativamente recente. Por isto que a madeira modificada termicamente foi desconsiderada por muito tempo como um material utilizável. Xie *et al.* (2002) comentaram que as principais dificuldades em se desenvolver o processo em larga escala foram:

- As elevadas temperaturas utilizadas.
- Controle para evitar a carbonização da madeira, sobretudo nos processos que não utilizem nenhum tipo de gás protetor.

No entanto, o avanço da tecnologia em termos de materiais, máquinas e equipamentos, aliado às marcantes vantagens que o processo traz à madeira processada, levaram ao desenvolvimento de plantas industriais, principalmente na Europa. Não se pode esquecer a importância que o aspecto econômico exerceu na tomada de decisões em se industrializar este “novo” produto, com o vislumbre de um potencial mercado consumidor para um produto de elevado valor agregado (XIE *et al.*, 2002; ESTEVES; PEREIRA, 2009).

A partir da década de 1990, até o presente, a comercialização de madeira modificada termicamente e produtos derivados vêm crescendo continuamente. Isto ocorre por causa dos fatores anteriormente mencionados, mas, também, pela escassez de madeiras duráveis; crescente demanda por materiais renováveis e que promovam o desenvolvimento sustentável; pressões ambientais e sociais sobre a utilização de madeira de florestas nativas e; restrições legais impostas pelos governos à utilização de produtos químicos tóxicos (XIE *et al.*, 2002; ESTEVES; PEREIRA, 2009).

De uma maneira geral, todos os processos de modificação térmica da madeira da atualidade, e que serão apresentados, têm alguns aspectos em comum (COST ACTION E22, 2001; XIE *et al.*, 2002; FINNISH THERMOWOOD ASSOCIATION, 2003; HILL, 2006; ESTEVES; PEREIRA, 2009; PERDURE, 2011; PLATOWOOD, 2011; RETIWOOD, 2011; MENZ HOLZ, 2012):

- Processam madeira maciça de diversas espécies de coníferas e folhosas.
- Utilizam temperaturas próximas ou superiores a 200°C (160 a 260°C).
- As condições do processo são variáveis, dependendo da espécie utilizada e da qualidade final desejada.
- Utilizam atmosfera oxidante ou redutora, em que nesta é utilizado algum tipo de gás protetor (usualmente N₂ ou vapor de água), que tem o objetivo de reduzir a concentração de oxigênio e minimizar os riscos de carbonização da madeira.
- A higroscopicidade diminui significativamente, e é o principal benefício do processo à madeira. Esta redução acarreta no concomitante aumento da estabilidade dimensional. A perda de massa, notadamente de hemiceluloses,

é o principal motivo da redução da higroscopicidade da madeira modificada termicamente.

- A resistência mecânica é reduzida, e é o principal prejuízo do processo à madeira. Por isto, a madeira modificada termicamente não é recomendada para fins estruturais. De fato, algumas propriedades de resistência mecânica são melhoradas, enquanto outras são reduzidas.
- O comportamento da madeira frente à degradação por fungos apodrecedores (sem contato com o solo) melhora, sem a adição de produtos químicos. Em geral, o mesmo não é observado na degradação por besouros, térmitas e xilófagos marinhos.
- A cor da madeira é alterada, tornando-se mais escura.
- Em espécies que possuem goma ou resina, a elevada temperatura liquefaz o exsudado, causando manchas na superfície das peças.
- A madeira adquire odor característico que, em geral, se perde ao longo do tempo de utilização.
- As propriedades do produto são dependentes da espécie e das variáveis utilizadas no processo.
- Cada processo é realizado em um equipamento específico, em que poucos detalhes de construção e funcionamento são revelados pelos respectivos donos das patentes.
- Os processos são realizados com base em programas específicos, que são desenvolvidos de acordo com a espécie, dimensão da seção transversal das peças e qualidade desejada, à semelhança dos programas de secagem artificial de madeiras. Da mesma forma que os equipamentos, estes programas de processamento não são claramente revelados.
- Os produtos possuem forte apelo sustentável, por causa da utilização de madeira e da ausência de impregnação com produtos químicos tóxicos.

A seguir, são apresentados brevemente os principais processos de modificação térmica utilizados atualmente na Europa, com suas características mais importantes. Para maior detalhamento dos processos, outras obras devem ser consultadas (COST ACTION E22, 2001; XIE *et al.*, 2002; HILL, 2006; ESTEVES;

PEREIRA, 2009), além do sítio eletrônico das empresas detentoras das patentes de cada processo⁸.

3.3.1 ThermoWood®

O processo de modificação térmica da madeira na Finlândia iniciou no princípio da década de 1990, com a instalação da primeira unidade industrial instalada em Mänttä. Nos dez anos seguintes o foco foi desenvolver pesquisa a respeito de diferentes espécies e variáveis do processo, o que levou ao desenvolvimento do setor no país e à instalação de novas plantas industriais (SYRJÄNEN, 2001; HILL, 2006).

O processo de modificação térmica denominado ThermoWood® é uma marca registrada pertencente ao grupo de origem finlandesa *International ThermoWood Association* (Associação Internacional ThermoWood, antigo *Finnish ThermoWood Association* – Associação Finlandesa ThermoWood, até 2008), e é um dos processos mais conhecidos mundialmente por causa da organização, normalização, desenvolvimento de pesquisa e divulgação por parte do grupo detentor da patente. Esta marca está registrada na União Europeia (UE), Suíça e Canadá, e ainda existe outra marca registrada na UE, denominada ThermoHout® (INTERNATIONAL THERMOWOOD ASSOCIATION, 2011).

O processo ThermoWood® em larga escala foi desenvolvido e patenteado pela VTT *Technical Research Centre of Finland* (Centro de Pesquisas Técnicas da Finlândia), que é uma empresa estatal finlandesa subordinada ao Ministério do Emprego e Trabalho (INTERNATIONAL THERMOWOOD ASSOCIATION, 2011; VTT TECHNICAL RESEARCH CENTRE OF FINLAND, 2011).

A patente é administrada pela companhia Licentia e é válida nos seguintes países: Áustria, Alemanha, Bélgica, Dinamarca, Espanha, França, Grécia, Holanda, Irlanda, Itália, Portugal, Reino Unido, Suécia, Suíça, Canadá, Estados Unidos da América e Japão (INTERNATIONAL THERMOWOOD ASSOCIATION, 2011).

⁸ Disponível em: <<http://www.thermowood.fi>>; <<http://www.perdure.com>>; <<http://www.retiwood.com>>; <<http://www.platowood.nl>>; <<http://www.menzholz.de>>.

A classificação dos produtos ThermoWood® foi completada em 2003. Duas classes padrão de tratamento foram estabelecidas, chamadas Thermo-S (“*stability*” ou estabilidade) e Thermo-D (“*durability*” ou durabilidade). Em ambas as categorias são processadas principalmente as coníferas *Pinus sylvestris* e *Picea abies*, e as folhosas *Betula verrucosa*, *Betula pubescens*, *Alnus* sp. e *Populus tremula*. Os produtos desenvolvidos com a classe “S” são aqueles em que é exigida maior estabilidade dimensional, e são recomendados para as seguintes aplicações (INTERNATIONAL THERMOWOOD ASSOCIATION, 2011):

- Coníferas - componentes de construção, mobiliário interno, mobiliário para jardim (uso externo), bancos de sauna e componentes de portas e janelas;
- Folhosas – mobiliário, pisos, estruturas de sauna e móveis de jardim.

Os produtos desenvolvidos com a classe “D” são aqueles em que é exigida maior resistência à biodeterioração, e são recomendados para as seguintes aplicações (INTERNATIONAL THERMOWOOD ASSOCIATION, 2011):

- Coníferas – revestimento externo de construções, portas externas, persianas, construções, mobiliário de banheiros e saunas, pisos e móveis de jardim.
- Folhosas – mesmo uso que Thermo-D de coníferas, porém aplicada em casos em que se desejam produtos de coloração mais escura.

Na FIGURA 1.2 encontra-se um modelo do equipamento utilizado no processo ThermoWood®. Em alguns aspectos o equipamento se assemelha a uma câmara de secagem a altas temperaturas. Conforme Hill (2006), existem três empresas fabricantes de equipamentos para este processo, todas finlandesas: Stellac, Tekmaheat e Valutec.

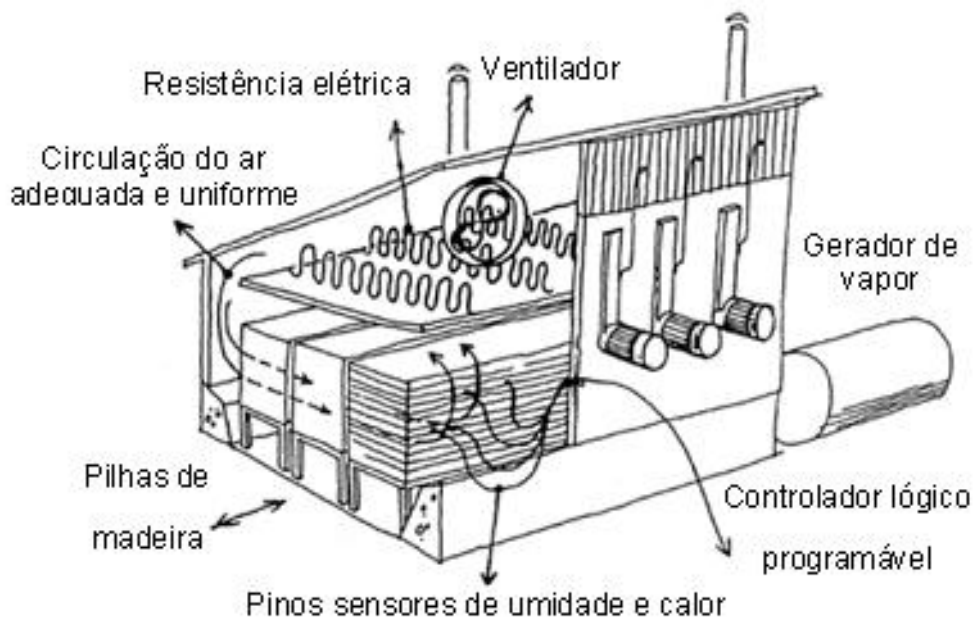


FIGURA 1.2 - EQUIPAMENTO UTILIZADO NO PROCESSO ThermoWood®

FONTE: Modificado de Syrjänen (2001)

O processo ThermoWood® ocorre na presença de vapor e, por isso, é classificado como higrotérmico, em que o vapor limita a degradação oxidativa da madeira porque a concentração de oxigênio no equipamento é de apenas 3 a 5% (HILL, 2006). O processo pode ser dividido resumidamente em três fases (SYRJÄNEN, 2001; FINNISH THERMOWOOD ASSOCIATION, 2003):

- Fase 1: Aquecimento inicial da madeira a 100°C, com secagem a altas temperaturas (100 a 150°C) utilizando aquecimento por vapor. Aqui a umidade da madeira fica próxima de 0%;
- Fase 2: Etapa de modificação térmica propriamente dita, em que a temperatura é elevada a valores entre 150 e 240°C por um período de trinta minutos a quatro horas, de acordo com produto final desejado;
- Fase 3: Etapa de resfriamento e condicionamento da madeira, utilizando-se um sistema de umidificação com *sprays* de água. Esta etapa pode levar até 24 horas, e a reumidificação inicia quando a temperatura está entre 80 e 90°C, e a umidade final da madeira modificada termicamente fica entre 4 e 7%.

Na FIGURA 1.3 encontra-se um exemplo de programa do processo de modificação térmica ThermoWood®.

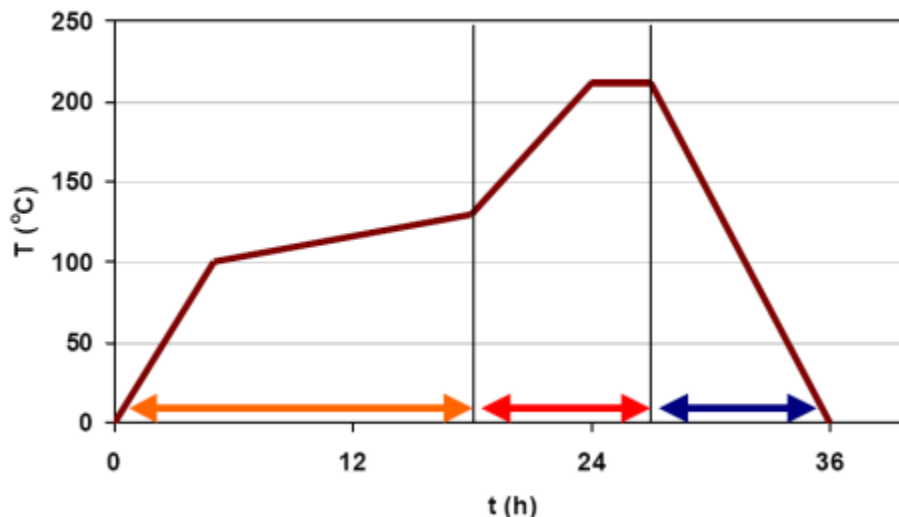


FIGURA 1.3 - EXEMPLO DE PROGRAMA DO PROCESSO ThermoWood®, DESTACANDO-SE AS TRÊS FASES TEMPO x TEMPERATURA

FONTE: Modificado de Finnish Thermowood Association (2003)

No ano 2000 a Finlândia possuía oito plantas industriais em atividade, com capacidade instalada de $50.000 \text{ m}^3 \cdot \text{ano}^{-1}$ e outra estava em construção. Porém, as plantas estavam operando abaixo da capacidade produtiva, na ordem de 35.000 m^3 (SYRJÄNEN, 2001).

Estatísticas do grupo International ThermoWood Association (2011) informam que no ano de 2010 o grupo comercializou 92.069 m^3 de madeira modificada termicamente, representando um acréscimo de cerca de 124% na produção em relação ao ano anterior. Desde o ano de 2001 a empresa vem apresentando um acréscimo médio anual nas vendas de 121%. As principais espécies modificadas termicamente e comercializadas em 2010 foram *Picea abies* (47%), *Pinus sylvestris* (44%), *Populus tremula* (2%) e outras (7%), revelando que as coníferas representam o principal grupo processado, com 91% do total. No ano de 2010, a produção foi comercializada majoritariamente na União Europeia (73%), seguida pelo mercado interno finlandês (13%) e o restante da produção foi comercializado a outros países (13%), tais como Japão, Canadá e Estados Unidos da América.

3.3.2 Retification[®]

Existem dois principais processos de modificação térmica da madeira na França. O primeiro é conhecido como Retification[®] (*Retified⁹ Wood* ou *Bois Rétifié*) e o segundo se chama Perdure[®] (ou *Le Bois Perdure*) (VERNOIS, 2001).

Retification[®] é um processo exclusivo e patenteado, que explora as descobertas da École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, que é uma das “Grandes Ecoles” de Engenharia francesas. A empresa Retitech, sediada na capital, Paris, é a detentora dos direitos de comercialização do produto, que é comercializado sob o nome de Retiwood[®] - *Retified Wood* e é designado como madeira “retificada”. A empresa ainda certifica os seus produtos sob o selo Retimade[®], que assegura que a madeira sofreu o processo Retification[®] (RETIWOOD, 2011).

Retification[®] foi o primeiro processo de modificação térmica da madeira a ser produzido em escala industrial no mundo (RETIWOOD, 2011). A industrialização do processo iniciou em 1995 e, naquele ano, já contava com quatro plantas em operação, resultando em uma capacidade instalada de 15.000 m³.ano⁻¹ (JERMANNAUD *et al.*, 2002).

Conforme Hill (2006), a industrialização iniciou em 1995, com um primeiro protótipo de 2 m³ de capacidade, e de acordo com informações da empresa Retiwood (RETIWOOD, 2011) as operações em escala industrial iniciaram apenas em 1997. De acordo com Xie *et al.* (2002) já havia a projeção da instalação de novos equipamentos nos anos seguintes, aumentando a capacidade produtiva.

O processo Retification[®] utiliza tanto coníferas, tais como *Pinus* sp. e *Picea abies*, quanto folhosas, *Fraxinus* sp., *Fagus* sp. e *Populus* sp. Dentre as espécies utilizadas pela empresa Retiwood apenas *Picea abies* não é nativa da França, mas sim do norte da Europa. A escolha das espécies nativas ocorre principalmente pela baixa nodosidade, enquanto a espécie *Picea abies* possui um padrão mais nodoso,

⁹ O termo em Língua Inglesa para o verbo retificar é *rectify* e não *retify*, portanto, a palavra *retified* não pertence ao idioma Inglês. Conforme Nguila-Inari (2008), o termo *réfification* é uma contração das palavras francesas *réticulation* e *torréfaction*, que caracteriza tanto o processo quanto o efeito deste no material lignocelulósico.

porém possui um forte apelo comercial. Ainda segundo a empresa, a qualidade da madeira “retificada” está diretamente ligada à qualidade da madeira original, e que existe a crença do mercado consumidor de que o processo transforma madeiras de segunda classe em um produto de primeira classe, o que não é verdade (RETIWOOD, 2011).

O processo tem sido aplicado nas espécies mais comuns e largamente disponíveis, geralmente de baixa durabilidade natural, como *Pinus pinaster* e *Populus* sp. (JERMANNAUD *et al.*, 2002).

No processo Retification[®] três fatores são controlados, a saber, a temperatura, o tempo e a atmosfera circundante dentro do equipamento. Além destes, cada espécie possui programas específicos de processamento. A temperatura parece ser o fator primordial a ser controlado, em que são utilizados valores de acordo com a fase de transição vítrea da madeira, que é específica para cada espécie e consiste de um ponto ótimo e muito restrito. Quanto ao tempo, é considerado o tempo de “retificação” à temperatura máxima, bem como o tempo total do ciclo. Da correta adequação destes fatores depende a qualidade da madeira “retificada” (RETIWOOD, 2011).

O processo Retification[®] pode ser resumidamente dividido em três fases (VERNOIS, 2001; RETIWOOD, 2011):

- Fase 1: ocorre a secagem da madeira até 12% de umidade, utilizando-se temperaturas de 160 a 180°C. Nesta etapa não ocorre nenhuma modificação, apenas a remoção de água capilar e higroscópica. Em nenhuma das literaturas consultadas fica claro se esta etapa ocorre em uma câmara de secagem ou no próprio equipamento em que é realizada a “retificação”. Contudo, Hill (2006) afirma que o processo ocorre em câmaras de secagem;
- Fase 2: nesta etapa ocorre a “retificação” propriamente dita, pelo aquecimento da madeira em um “forno” específico chamado “reator de retificação”. A temperatura máxima do processo varia entre 210 e 240°C, de acordo com a espécie, em uma atmosfera de nitrogênio com menos de 2% de oxigênio. O desenvolvimento do processo neste tipo de atmosfera não oxidante torna o processo único, diferenciado dos demais processos;

- Fase 3: na última fase ocorre o resfriamento da carga, utilizando-se um sistema de aspersão de água, até a temperatura ambiente.

Apesar da literatura não fornecer maiores detalhes construtivos do “reator de retificação”, induz-se que o mesmo possua sistema de aquecimento, sistema de injeção de nitrogênio e sistema de umidificação. De acordo com Vernois (2001), o aquecimento do reator de retificação é feito com a utilização de energia elétrica. Ainda assim, de acordo com RETIWOOD (2011), o consumo de energia na produção da madeira “retificada” de *Pinus* sp. (considerando-se o desdobro, a secagem e a “retificação”) é de $3,8 \text{ MJ.kg}^{-1}$ de madeira, inferior à produção de painéis de partículas (4 MJ.kg^{-1}) e painéis de *Medium Density Fiberboard* (11 MJ.kg^{-1}).

A empresa *Four et Brûleurs Rey* é a fabricante dos fornos do processo Retification[®]. Cada forno possui 8 m^3 de capacidade por carga, podendo atingir uma produção anual de 3.500 m^3 , a um custo de aquisição de €\$ 750.000,00. Estima-se que o custo do processo varie entre 150 e 160 €\$. m^{-3} de madeira processada (VERNOIS, 2001).

Os principais produtos de madeira oriundos do processo Retification[®] são janelas, pisos internos e externos e revestimentos externos de construção (RETIWOOD, 2011).

3.3.3 Perdure[®]

Em outubro de 2000 a empresa canadense Pluri-Capital Inc. (PCI) adquiriu a empresa francesa BCI, em que esta desenvolveu um processo de tratamento de madeira a alta temperatura chamado Perdure[®] (ou *Le Bois Perdure*). A pesquisa e o desenvolvimento deste processo permitiu a implantação de uma unidade experimental, o que levou, em seguida, ao registro de uma patente internacional na França para o processo (PERDURE, 2011).

Perdure[®] é o segundo processo francês de modificação térmica da madeira, embora a empresa PCI seja de origem canadense. Em seguida, iniciou-se a etapa

de comercialização do processo, com a venda de duas unidades na França e outra unidade na Dinamarca (PERDURE, 2011).

Notadamente quatro espécies são utilizadas no processo Perdure[®], a saber, as folhosas *Betula papyrifera* e *Populus tremuloides*, e as coníferas *Pinus banksiana* e *Picea glauca*. Todas são nativas da América do Norte, com ocorrência predominante no Canadá. Os produtos são utilizados tanto em ambientes exteriores quanto em interiores, na forma de revestimentos de construções, pisos, portas, janelas, pergolados e móveis, dentre outros (PERDURE, 2011).

O processo Perdure[®] é realizado em equipamento específico, semelhante a uma câmara de secagem convencional. A empresa PCI desenvolve, constrói e comercializa as câmaras, em dois modelos especiais: PC 5 e PC 6, em que a primeira possui 8,75 m³ enquanto a segunda possui 10,5 m³ de capacidade. Embora a empresa não forneça muitos detalhes operacionais das câmaras, a informação disponível induz às seguintes conclusões a respeito do equipamento (PERDURE, 2011):

- As câmaras possuem pequena capacidade (8,75 e 10,5 m³ de madeira por ciclo), são construídas em metal, possuem apenas uma porta para carregamento e descarregamento, que é feito com vagonetes.
- O piso possui um sistema de coleta de água, semelhante a bueiros, que levam a água através de tubos até um reservatório, para recuperação no processo.
- As câmaras possuem dois ventiladores localizados na parte superior, que provavelmente desempenham a função de transferir calor ao sistema (convecção forçada) e retirar a água da madeira na fase de secagem, além de fornecer ar fresco e seco dentro da câmara.
- As câmaras possuem chaminés que promovem a eliminação do vapor de água e dos gases da combustão do queimador. O vapor de água é coletado em um sistema de recuperação, que está conectado ao tanque de armazenamento para posterior reutilização da água no processo. Acredita-se ainda que as chaminés admitam ar seco e fresco dentro da câmara durante a etapa de secagem da madeira.

- O sistema de aquecimento funciona com um queimador de gás natural ou gás propano, que está conectado à rede de fornecimento por uma tubulação específica. A potência instalada deste sistema é de 240 kW.
- O isolamento das câmaras é feito com a utilização de lã de rocha entre as paredes metálicas interna e externa.
- O sistema de resfriamento utiliza vapor à baixa pressão, que é introduzido na câmara com a utilização de 86 bicos injetores. A água para este sistema fica armazenada em um tanque construído em aço inoxidável, localizado na parte superior da câmara.
- Todo o processo é controlado por um sistema computadorizado, com um *software* específico desenvolvido pela empresa PCI Industries Inc. Não apenas as variáveis do processo são controladas pelo programa, mas também a abertura e fechamento da porta da câmara e a movimentação do vagonete.

Na FIGURA 1.4 pode ser visto um modelo do equipamento utilizado no processo Perdure[®].



FIGURA 1.4 - MODELO DO EQUIPAMENTO DO PROCESSO PERDURE[®]

FONTE: Perdure (2011)

O processo Perdure[®] consiste basicamente em duas fases. Na primeira, ocorre a secagem da madeira (semelhante à secagem artificial em câmaras), em

que a mesma é carregada na câmara na forma de pilhas, com as camadas separadas por tabiques de madeira ou metal com 20 mm de espessura, de forma a proporcionar a circulação do ar entre as mesmas. O carregamento da câmara é feito com um vagonete (PERDURE, 2011).

A segunda fase consiste propriamente no processo de modificação térmica. A empresa não fornece muitos detalhes desta fase, mas, a temperatura da câmara é elevada entre 200 e 230°C por um tempo específico, de acordo com o programa estabelecido (VERNOIS, 2001; HILL, 2006). Todo o processo é controlado de forma automatizada, por um Controlador Lógico Programável (CLP) interconectado a um computador que opera com um *software* específico. Nele, estão programadas todas as condições do processo, que são estabelecidas de acordo com a espécie, dimensões da seção transversal da madeira e qualidade final desejada (VERNOIS, 2001).

A empresa BCI-MBS produz as câmaras deste processo a um custo de €\$ 500.000,00 (VERNOIS, 2001). Conforme Xie *et al.* (2002), àquela época já haviam oito unidades instaladas operando com este processo, representando uma capacidade instalada de 8.000 m³.ano⁻¹. Os custos de produção dos processos Retification[®] e Perdure[®] encontram-se na ordem de 150-160 €\$.m⁻³ e 100 €\$.m⁻³, respectivamente (VERNOIS, 2001).

Atualmente a pesquisa e o desenvolvimento do processo Perdure[®] vêm sendo desenvolvidos em parceria entre a empresa PCI e a Universidade de Quebec em Chicoutimi (UQAC), pois a empresa PCI também é sediada em Quebec, Canadá (PERDURE, 2011).

3.3.4 Plato[®]

O processo de modificação térmica desenvolvido na Holanda se chama Plato[®], designando-se o produto como Plato[®]WOOD, e a primeira planta de produção iniciou suas atividades no ano 2000, com capacidade instalada inicial de 50.000 m³.ano⁻¹. Desde 2001 a madeira Plato[®]WOOD tem sido produzida e comercializada para um grande número de aplicações, tais como *decks*, cercas, paredes externas, móveis externos e construção civil (PLATOWOOD, 2011).

A empresa Plato (*Proving Lasting Advanced Timber Option*) International BV é a detentora da patente do processo e a madeira utilizada é proveniente de florestas manejadas. As principais espécies processadas são *Pseudotsuga menziesii*, *Picea abies*, *Populus* spp., dentre outras (PLATOWOOD, 2011).

O processo Plato® consiste de cinco etapas: pré-secagem, termohidrólise, secagem convencional, “cura” (aquecimento da madeira modificada) e condicionamento (HOMAN *et al.*, 2000; MILITZ; TJEERDSMA, 2001; HILL, 2006; PLATOWOOD, 2011). Inicialmente, a madeira é seca artificialmente em câmara, até atingir umidade entre 14 e 18%. Em seguida, o processo de termohidrólise ocorre em um reator de aço inoxidável, conforme a FIGURA 1.5.



FIGURA 1.5 - REATOR UTILIZADO PARA O ESTÁGIO DE TERMOHIDRÓLISE DO PROCESSO Plato®

FONTE: Platowood (2011)

Nesta etapa, a madeira é aquecida com vapor saturado a temperaturas entre 150 e 190°C em um ambiente saturado, a elevada pressão (6 a 8 bar), por um período de quatro a cinco horas, ocorrendo a termohidrólise da madeira. Durante a termohidrólise, a umidade da madeira é reduzida levemente, ocorre a degradação das hemiceluloses em aldeído e ácidos orgânicos, e a ativação da lignina, enquanto a celulose não é alterada.

Na terceira etapa, a madeira “ativada” é seca artificialmente em câmara convencional até 8-9% de umidade, o que leva de três a cinco dias. No quarto

estágio, denominado “cura”, o produto seco intermediário é aquecido novamente a temperaturas entre 150 e 190°C por 14 a 16 horas. Desta vez, porém, o aquecimento é realizado em uma câmara de aço inoxidável (FIGURA 1.6) sob condições normais de umidade do ambiente e pressão atmosférica. Ar quente gerado por aquecedores e circulado por ventiladores é utilizado como meio de aquecimento e, quando a câmara atinge 110°C, vapor supersaturado ou nitrogênio são injetados na câmara para eliminar-se o oxigênio e prevenir reações de oxidação. Durante a etapa de “cura”, ocorrem reações entre lignina e os produtos gerados da quebra das hemiceluloses, formando ligações cruzadas (ou reticulação), e ao final da etapa, a madeira está com cerca de 1% de umidade.



FIGURA 1.6 - CÂMARA DE SECAGEM UTILIZADA NA ETAPA DE “CURA” DA MADEIRA DO PROCESSO Plato®

FONTE: Platowood (2011)

Na quinta e última etapa, a carga sofre condicionamento, elevando-se a umidade entre 4-6%, o que pode levar de dois a três dias. O condicionamento é realizado na mesma câmara convencional da primeira e terceira etapas. No total, o processo dura entre seis e nove dias, de acordo com a espécie, espessura das peças, forma da madeira, dentre outros fatores.

O custo de aquisição de uma planta para produção de Plato®WOOD é pelo menos 10 milhões de euros, para uma capacidade produtiva de 75.000 m³.ano⁻¹. O

custo de produção de madeira modificada pelo processo Plato[®] é de 100 €\$.m⁻³ (MILITZ; TJEERDSMA, 2001).

3.3.5 Modificações térmicas com óleo (ou óleo-térmicas)

A modificação térmica que utiliza óleo como meio de aquecimento é dividida em duas categorias, em que na primeira as temperaturas são elevadas a patamares capazes de alterar os componentes da parede celular, enquanto na segunda ocorre apenas a impregnação na madeira. São citados três processos patenteados, Menz OHT[®], Royale[®] e Ecotan[®], contudo apenas o primeiro é industrializado e encaixa-se na primeira categoria (HILL, 2006).

O processo denominado Menz OHT[®] foi desenvolvido na Alemanha, pelo pesquisador Andreas O. Rapp em cooperação com o *Federal Research Centre for Forestry* (Centro Federal de Pesquisas Florestais), em Hamburgo, Alemanha (MENZ HOLZ, 2012). A primeira planta industrial, com capacidade instalada de 2.900 m³.ano⁻¹, encontra-se em operação desde agosto de 2000, sob responsabilidade da empresa Menz Holz, na cidade de Reulbach (XIE *et al.*, 2002; HILL, 2006).

O processo alemão é o mais diferente, por utilizar óleo vegetal não refinado como meio de aquecimento. Os óleos mais utilizados são derivados das sementes de girassol, linhaça e colza (da qual deriva o óleo de canola), porém este último é o mais utilizado atualmente (RAPP; SAILER, 2001; MENZ HOLZ, 2012). Os óleos vegetais possuem maior densidade e condutividade térmica do que o vapor de água, permitindo maior controle da temperatura durante o processamento (MENZ HOLZ, 2012).

O Menz OHT[®] é realizado em três etapas, a saber, aquecimento, modificação térmica propriamente dita e resfriamento, conforme a FIGURA 1.7.

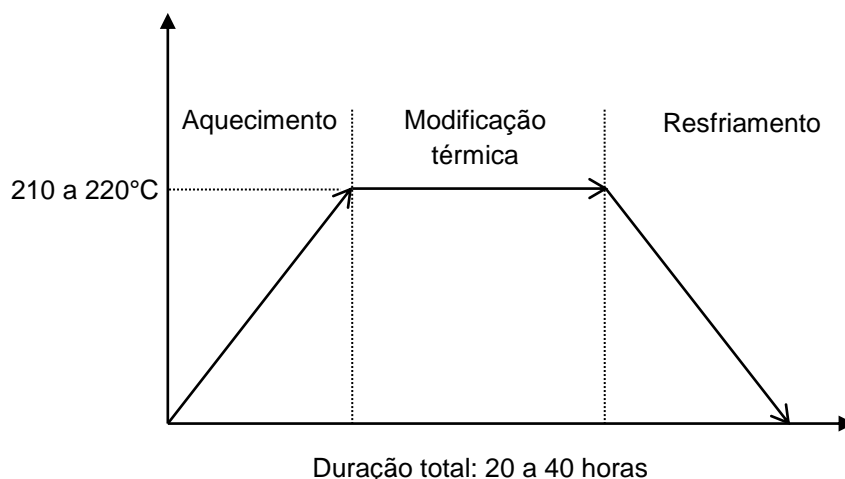


FIGURA 1.7 - EXEMPLO DE PROGRAMA DO PROCESSO Menz OHT®

FONTE: Modificado de Menz Holz (2012)

A madeira é inicialmente carregada, no cilindro de processo e, em seguida, óleo vegetal é bombeado de outro cilindro (reservatório) para o primeiro, em que a madeira permanece completamente imersa (RAPP; SAILER, 2001; MENZ HOLZ, 2012). Conforme Hill (2006), as espécies comumente processadas são *Pinus* sp. e *Picea abies*. As temperaturas mais comuns do óleo no processo ficam entre 180 a 220°C, de acordo com o produto desejado. Depois de atingir a temperatura estabelecida, o processo dura cerca de 18 horas e, antes do descarregamento da madeira, o óleo é bombeado de volta para o reservatório (RAPP; SAILER, 2001; HILL, 2006).

No entanto, o processo completo é mais longo, porque considera as etapas de aquecimento e resfriamento, e não apenas a modificação térmica em si. A duração total de um processo típico, para uma carga com peças de seção quadrada de 100 mm e comprimento de 4000 mm, é de 18 horas (RAPP; SAILER, 2001), podendo atingir 40 horas em situações em que as variáveis são modificadas (MENZ HOLZ, 2012).

Na FIGURA 1.8 encontra-se um modelo do cilindro em que ocorre a modificação térmica utilizado no processo Menz OHT®.

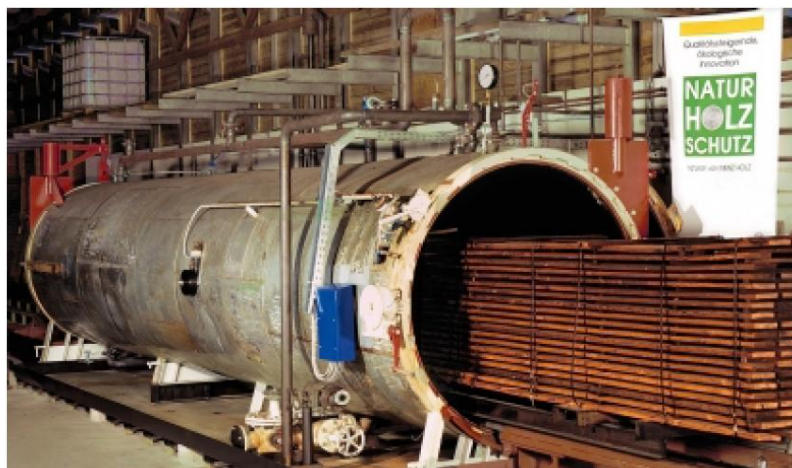


FIGURA 1.8 - CILINDRO UTILIZADO NA MODIFICAÇÃO TÉRMICA PELO PROCESSO Menz OHT[®]

FONTE: Rapp e Sailer (2001)

A empresa alemã Scholz Ltda. é a responsável pela construção dos equipamentos e automação do processo (MENZ HOLZ, 2012). O investimento para a aquisição de uma planta com capacidade para produzir $8.500 \text{ m}^3\text{ano}^{-1}$ é de €\$ 450.000,00 e o custo de produção fica entre 265 e 295 €\$. m^3 , com base na madeira de *Picea abies* (RAPP; SAILER, 2001). Os principais produtos comercializados pela empresa Menz Holz são *decks*, pisos, janelas, móveis externos, cercas, persianas, saunas e elementos construtivos externos, como componentes de fachadas (MENZ HOLZ, 2012).

Outras empresas europeias estão construindo equipamentos e desenvolvendo novos processos de modificação térmica de madeira, dentre elas a dinamarquesa *Wood Treatment Technology* (WTT)¹⁰, a austríaca *Huber Holz* (ESTEVES; PEREIRA, 2009), além da alemã *Thermo Holz*.

¹⁰Disponível em: <<http://www.wtt.dk>>; <<http://www.huber-holz.at>>; <<http://www.thermoholz-deutschland.de>>.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 LOCALIZAÇÃO E COLETA DO MATERIAL

A madeira utilizada foi proveniente de um plantio comercial de *Eucalyptus grandis* W.Hill ex Maiden, com 18 anos de idade, espaçamento final de 2,5 x 3,0 m, proveniente de sementes, pertencente à empresa Klabin Fabricadora de Papel e Celulose S.A., localizado na fazenda Campina dos Pupos, município de Ortigueira, região Centro-Norte do Paraná. Na FIGURA 1.9 encontra-se a localização geográfica do município de origem do plantio do material coletado.

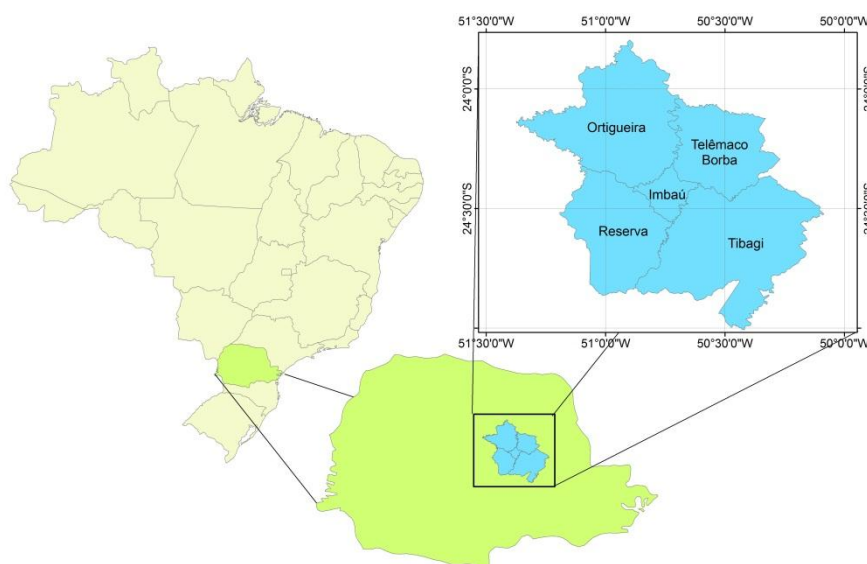


FIGURA 1.9 - LOCALIZAÇÃO GEOGRÁFICA DO MUNICÍPIO DE COLETA DAS ÁRVORES

Na FIGURA 1.10 é apresentada a visão geral do talhão, que possuía 26,6 ha, durante a operação de arraste das árvores realizado com trator *Skidder*.



FIGURA 1.10 - VISÃO GERAL DO TALHÃO DE *Eucalyptus grandis* PARCIALMENTE COLHIDO

As informações que seguem foram obtidas do sítio eletrônico do Instituto Agrônomo do Paraná (IAPAR, 2011). Conforme a classificação de Köppen, o clima da região é do tipo Cfb, caracterizado como clima temperado; temperatura média no mês mais frio inferior a 18°C (mesotérmico) e temperatura média no mês mais quente superior a 22°C, com verões quentes, geadas pouco frequentes e tendência de concentração de chuvas nos meses de verão, contudo sem estação seca definida. A temperatura média anual é de 18-19°C, com mínima de 14-15°C atingida nos meses mais frios (junho, julho e agosto), enquanto a temperatura máxima é de 25-26°C obtida nos meses mais quentes (dezembro, janeiro e fevereiro). A pluviosidade média anual é de 1.400-1.600 mm e a umidade relativa média anual é de 70-75%.

As árvores utilizadas foram colhidas no dia 21 de julho de 2010 (inverno) com *Feller-Buncher TigerCat 870 L*, arrastadas com trator *Skidder TigerCat 635 C* e empilhadas por um processador *Warath 624* com máquina base CAT 541. De uma das pilhas provenientes da colheita do talhão foram selecionadas cinco árvores, seguindo-se alguns critérios. O primeiro foi o diâmetro da base das árvores (correspondente ao maior diâmetro de cada árvore), porque a serraria que processou as toras tinha limitação de desdobrar toras maiores de 45 cm de diâmetro.

Partindo-se daquele critério, seguiram-se outros: forma do fuste, medula concêntrica (analisando-se a seção transversal da base da árvore) e estado fitossanitário aparente. As árvores não puderam ser selecionadas antes da colheita, porque a empresa estava em processo de exploração que não podia ser interrompido. As médias aritméticas do diâmetro a altura do peito (DAP) e da altura das árvores foram de 39 cm (36 – 44 cm) e 36 metros (32 – 39 m), respectivamente.

4.2 PREPARAÇÃO DO MATERIAL

Depois de selecionadas, as árvores foram separadas da pilha original por um *Shovel-Logger*, alinhadas e pintadas nas bases, com cores diferentes. Em seguida, cada árvore foi traçada com motosserra iniciando-se na base, produzindo-se três toras de 3,3 metros de comprimento, resultando em um total de 15 toras.

4.2.1 Desdobro das toras

As 15 toras permaneceram no campo por cerca de 12 horas e em seguida foram transportadas para a Serraria Planeta, localizada em Telêmaco Borba, Paraná, onde ocorreu o desdobro principal em serra de fita vertical dupla, até a obtenção de um bloco, de acordo com os modelos de corte da FIGURA 1.11.

Os 15 blocos e uma das costaneiras de cada tora foram transportados para a empresa *TWBrazil*, localizada em Ponta Grossa, Paraná, onde foram resserrados em uma serra de fita, conforme a FIGURA 1.12. As peças correspondentes à medula tiveram espessura variável, de acordo com o bloco, e não foram utilizadas no trabalho. As peças das posições “A”, “B”, “C” e “D” foram utilizadas em ensaios diferentes, como descrito na metodologia dos capítulos seguintes, e apresentaram largura e comprimento médios de 20 cm e 330 cm, respectivamente. No total foram produzidas 60 peças, 15 de cada uma das posições.

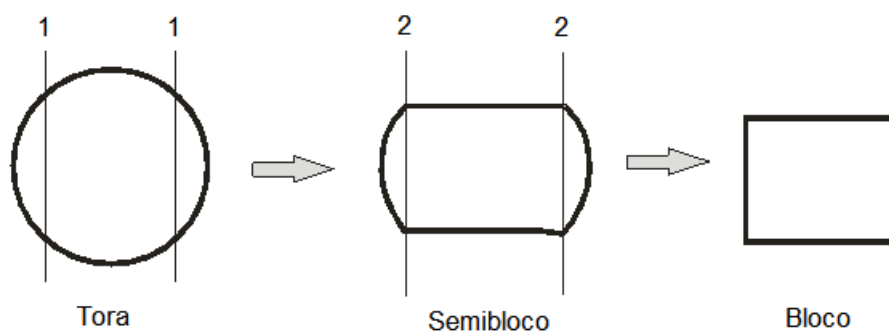


FIGURA 1.11 - MODELOS DE CORTE DO DESDOBRIO PRINCIPAL

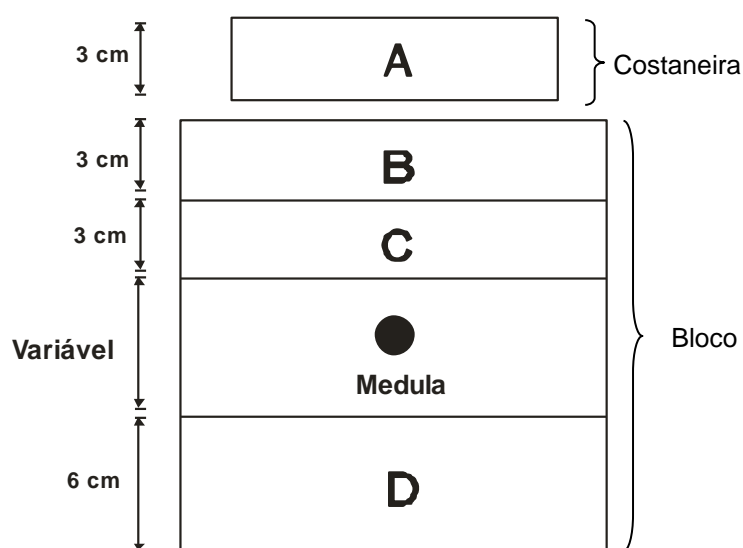


FIGURA 1.12 - MODELO DE CORTE DO DESDOBRIO SECUNDÁRIO

Depois de serradas, todas as peças foram devidamente identificadas e empilhadas no pátio da empresa para secagem natural ao ar livre, cobertas por painéis compensados para proteger contra a exposição direta ao clima. As tábuas secaram por aproximadamente cinco meses (julho a dezembro de 2010) antes da modificação térmica.

Encerrada a etapa de secagem, cada peça (que originalmente possuía 330 cm) foi seccionada em três peças de comprimento igual a 110 cm, utilizando-se uma serra circular destopadeira com acionamento manual. Durante esta etapa todas as peças foram novamente identificadas para não se perder o controle da localização original das mesmas.

4.3 AMOSTRAGEM

As peças de 110 cm foram distribuídas igualmente em quatro lotes, correspondentes aos quatro tratamentos, conforme exemplificado com as três primeiras peças originais (330 cm) na FIGURA 1.13.

Buscou-se distribuir a madeira das diferentes árvores, toras e posições de forma homogênea entre os tratamentos, minimizando-se o efeitos destes fatores nos resultados obtidos. Produziram-se 180 peças, 45 para cada tratamento, de espessura variável (3 ou 6 cm, de acordo com a posição – FIGURA 1.12), aproximadamente 20 cm de largura e 110 cm de comprimento.

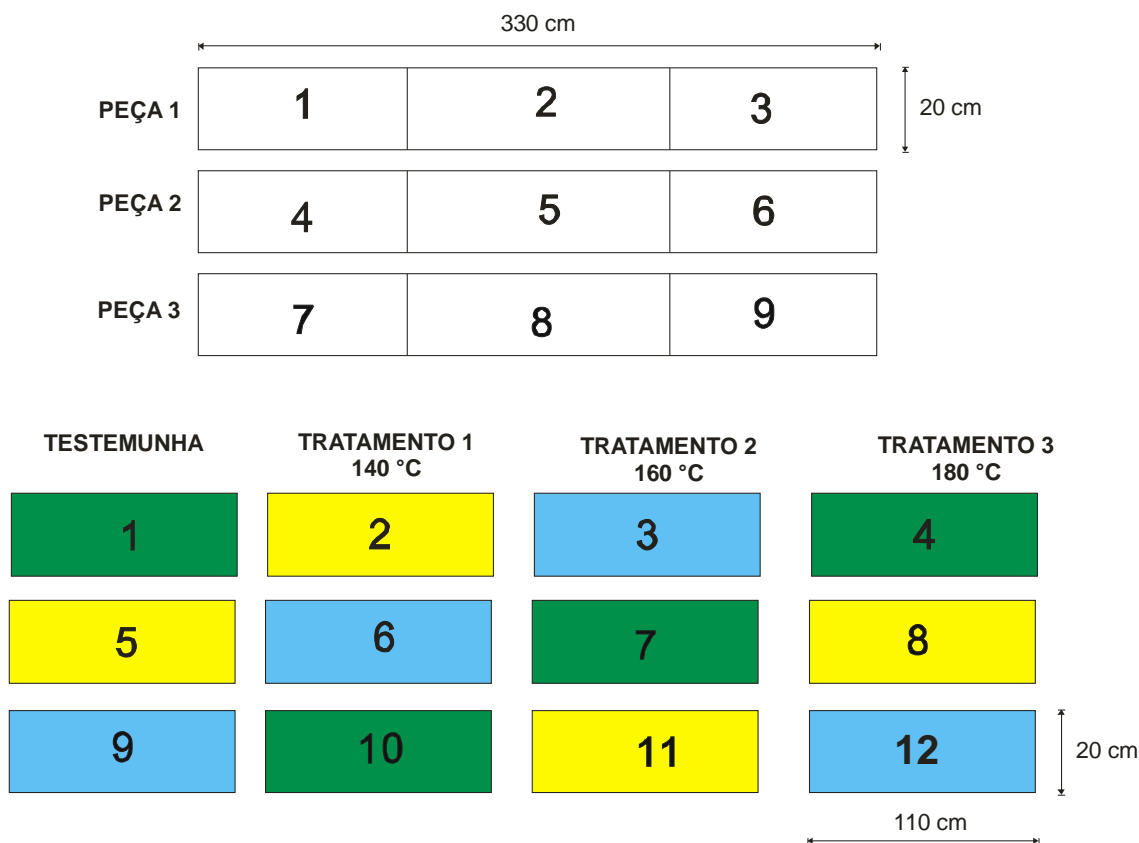


FIGURA 1.13 - DISTRIBUIÇÃO DAS PEÇAS CURTAS (110 cm) ENTRE OS QUATRO TRATAMENTOS EM RELAÇÃO ÀS PEÇAS ORIGINAIS (330 cm)

Na FIGURA 1.14 encontram-se as peças de 110 cm igualmente distribuídas entre os quatro tratamentos e armazenadas para as próximas etapas.

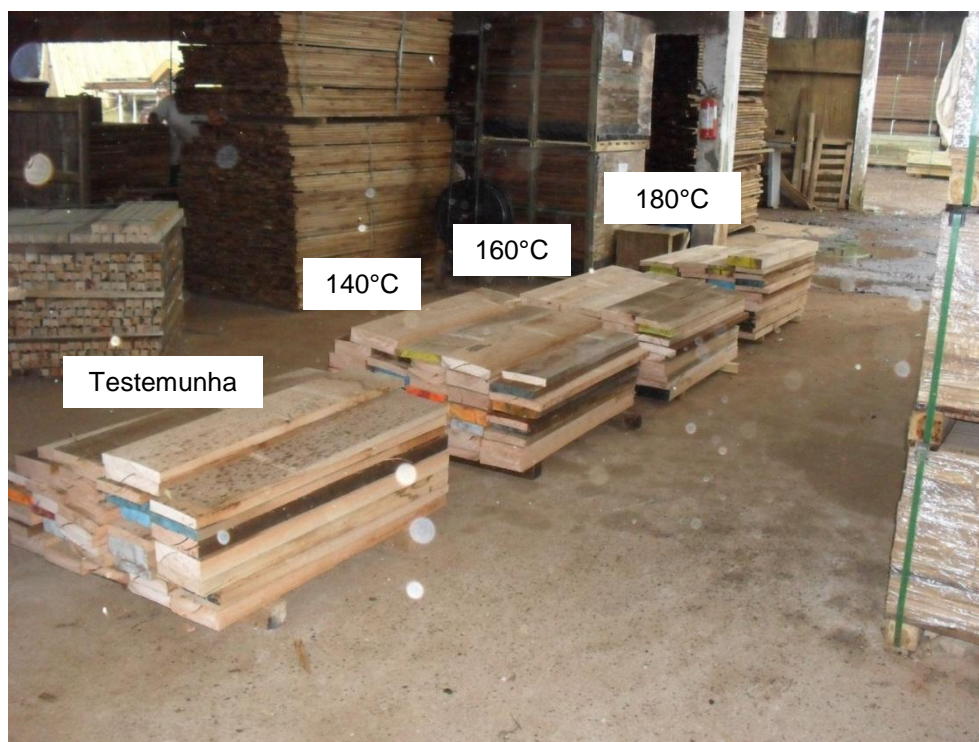


FIGURA 1.14 - PEÇAS DE 110 cm DISTRIBUÍDAS ENTRE OS QUATRO TRATAMENTOS

Depois de distribuídas e separadas de acordo com os tratamentos, as peças destinadas a modificação térmica foram marcadas nos topos com o auxílio de um jogo de punção alfa-numérico e um martelo. Isto foi necessário porque durante a modificação térmica a identificação das peças (com giz de cera) poderia ser removida por causa da ação do calor e do escurecimento das mesmas decorrente do processo, perdendo-se o controle da posição original das peças nas árvores.

Em seguida, todas as 180 peças tiveram suas umidades determinadas utilizando-se um aparelho elétrico medidor de umidade da marca Digisystem, modelo DUC 2050 e que opera pelo princípio capacitivo. A umidade foi medida na face tangencial (mais larga), à metade do comprimento, obedecendo-se todas as recomendações do fabricante do aparelho constantes no manual de operações. A média da umidade foi de 18,3%, que correspondeu à umidade final das peças após a secagem natural por cinco meses, desde a condição saturada.

4.4 PROCESSO DE MODIFICAÇÃO TÉRMICA VAP HolzSysteme® E TRATAMENTOS

A modificação térmica também foi realizada na empresa *TWBrazil*. Em 2006 a empresa iniciou as pesquisas sobre aplicação de calor a elevadas temperaturas utilizando vapor saturado, aliado a um sistema eficiente de eliminação de oxigênio, denominando o processo de VAP HolzSysteme® e adotando a terminologia *Thermally Modified Timber* ou *TMT* ao produto. Contudo, a patente do processo VAP HolzSysteme® ainda encontra-se em processo de aquisição por parte da empresa *TWBrazil*.

Atualmente, a empresa comercializa majoritariamente *decks* de madeira modificada termicamente de *Tectona grandis*, no entanto, já realizou testes com madeira de *Pinus* spp., *Eucalyptus* spp. e, até mesmo, colmos de bambu. Além disto, a empresa comercializa o próprio equipamento que efetua o processo, e também atua no ramo de preservação de madeira utilizando processos convencionais de vácuo-pressão.

O equipamento utilizado para o processo de modificação térmica da madeira é constituído basicamente por: cilindro (vaso de pressão) de 125 cm de diâmetro, 850 cm de comprimento, com capacidade nominal de 6 m³ de madeira por ciclo; gerador instantâneo de vapor classe B com capacidade de produção de 216 kgv.h⁻¹; reservatório de água; controlador lógico programável (CLP), que controla as variáveis do processo e; trilhos e vagonete, para abastecimento e descarregamento da madeira. De um modo geral, o equipamento é semelhante a uma autoclave de preservação de madeira.

Nas FIGURAS 1.15 e 1.16 encontra-se um exemplo do equipamento utilizado no processo de modificação térmica VAP HolzSysteme® e comercializado pela *TWBrazil*.



FIGURA 1.15 - VISTA GERAL DO EQUIPAMENTO UTILIZADO NO PROCESSO DE MODIFICAÇÃO TÉRMICA VAP HolzSysteme®

FONTE: Modificado de Rilling (2010)



FIGURA 1.16 - DETALHES DOS COMPONENTES DO EQUIPAMENTO UTILIZADO NO PROCESSO VAP HolzSysteme®. a-1: RESERVATÓRIO DE ÁGUA; a-2: GERADOR DE VAPOR SATURADO; a-3: CILINDRO; a-4: CONTROLADOR LÓGICO PROGRAMÁVEL (CLP); b-1: PORTA DO CILINDRO; b-2: TRILHOS DO VAGONETE

FONTE: Modificado de Rilling (2010)

No QUADRO 1.2 encontram-se os quatro tratamentos avaliados na madeira de *Eucalyptus grandis*. A segunda coluna refere-se à temperatura máxima atingida

na fase 4 do processo, enquanto o tratamento Testemunha corresponde à madeira não tratada ou original.

TRATAMENTOS	TEMPERATURA
Testemunha	Madeira original
T1	140°C
T2	160°C
T3	180°C

QUADRO 1.2 - TRATAMENTOS AVALIADOS

As temperaturas avaliadas correspondem às aquelas comumente utilizadas pela empresa na geração de seus produtos. Decidiu-se não fazer alterações nas variáveis e metodologia do processo, para que os resultados da pesquisa correspondessem ao máximo à realidade dos produtos que são comercializados pela *TWBrazil*.

Os lotes de madeira de cada tratamento de modificação térmica foram processados separadamente, em um ciclo específico. Cada lote possuía o volume aproximado de 0,4 m³, portanto, inferior à capacidade nominal do equipamento, igual a 6 m³. Para a modificação térmica, a madeira de *Eucalyptus grandis* foi processada juntamente com a de *Tectona grandis* do processo industrial da empresa, que completou a capacidade do equipamento. No entanto, para se manter a homogeneidade de condições entre os tratamentos e minimizar o efeito de uma possível contaminação por extrativos, a madeira de *Eucalyptus grandis* foi colocada na camada superior, distribuída ao longo do comprimento do cilindro.

Na FIGURA 1.17 demonstra-se um dos carregamentos do cilindro para a execução de um dos tratamentos, podendo-se visualizar a porta do mesmo, uma porção da carga sobre o vagonete e, em destaque, as camadas superiores compostas apenas por madeira de *Eucalyptus grandis*.



FIGURA 1.17 - CARREGAMENTO DO CILINDRO PARA A MODIFICAÇÃO TÉRMICA PELO PROCESSO VAP HolzSysteme®

Nota-se também na FIGURA 1.17 que a madeira foi carregada separada por tabiques de madeira, que possuíam 1 cm de espessura, 3 cm de largura e comprimento variável, de acordo com a posição em que se encontravam no cilindro. Desta forma, permitiu-se a distribuição homogênea do vapor saturado entre a madeira no cilindro.

Na FIGURA 1.18 encontra-se um programa de um ciclo completo de modificação térmica do processo VAP HolzSysteme®, utilizado na pesquisa, em que neste exemplo em específico escolheu-se a temperatura final de ciclo de 160°C. De acordo com informações da empresa, um ciclo completo típico dura cerca de oito horas, com mais oito horas de resfriamento natural dentro do equipamento, totalizando 16 horas.

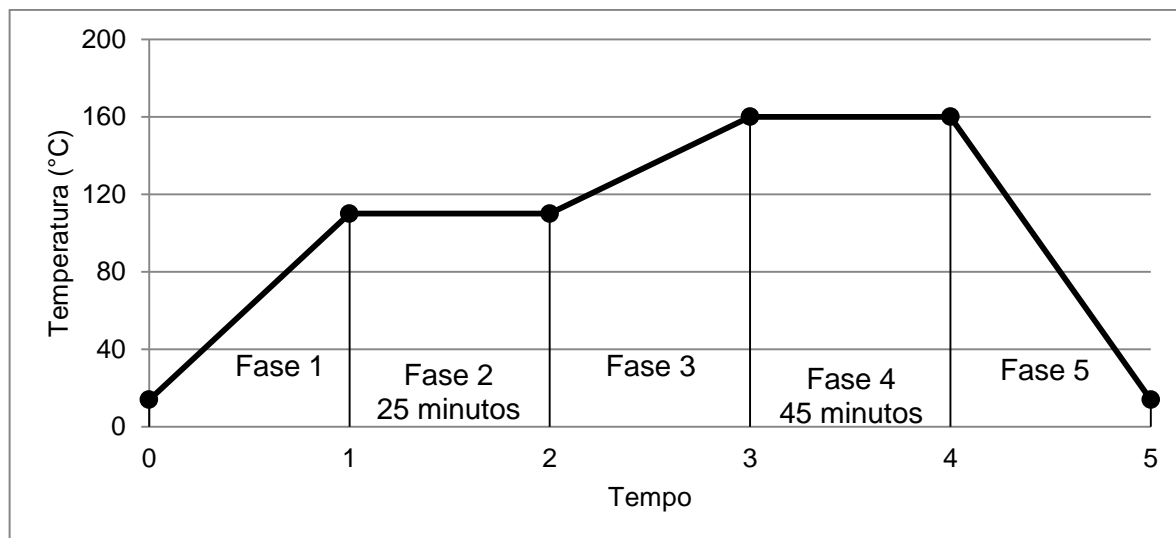


FIGURA 1.18 - EXEMPLO DE PROGRAMA DO PROCESSO DE MODIFICAÇÃO TÉRMICA VAP HolzSysteme®

O processo de modificação térmica VAP HolzSysteme® caracteriza-se como higrotérmico (HILL, 2006) e é realizado em cinco fases:

- Fase 1 - Aquecimento inicial: corresponde ao início do processo, em que a madeira, depois de adequadamente carregada no cilindro do equipamento, começa a ser aquecida juntamente com todo o sistema, de acordo com uma dada taxa de aquecimento ($^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$). A duração desta fase é variável, de acordo com a taxa de aquecimento utilizada;
- Fase 2 – Temperatura constante: após o aquecimento inicial ocorre a primeira etapa em que a temperatura é mantida constante, a 110°C , por 25 minutos; portanto, a taxa de aquecimento é nula;
- Fase 3 – Aquecimento secundário: decorrida a fase 2, inicia-se a segunda fase de aquecimento, de acordo com uma determinada taxa. A duração é variável, de acordo com a taxa de aquecimento utilizada, e se estende até o equipamento atingir a temperatura máxima pré-estabelecida;
- Fase 4 – Modificação térmica: esta é a etapa de modificação térmica propriamente. Nela, a temperatura é mantida constante novamente, correspondente à temperatura máxima pré-estabelecida para o processo, pelo período de 45 minutos;
- Fase 5 - Resfriamento: corresponde ao resfriamento, que ocorre naturalmente após a fase 4, com a madeira ainda dentro do equipamento.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 COMPARAÇÃO GERAL DO VAP HolzSysteme® COM OS PROCESSOS EUROPEUS

Valendo-se da revisão bibliográfica dos processos industriais europeus de modificação térmica, notou-se a dificuldade de se obter informações detalhadas dos equipamentos e programas de processamento utilizados. Contudo, buscou-se fazer uma comparação entre o processo VAP HolzSysteme® com aqueles.

O equipamento utilizado é semelhante ao do processo Menz OHT®, que consiste em um vaso de pressão cilíndrico, como os utilizados em unidades de preservação de madeira. No entanto, esta é a única semelhança, porque os demais sistemas são totalmente diferentes, com destaque ao fluido de aquecimento, em que o processo brasileiro utiliza vapor saturado, enquanto o alemão utiliza óleo vegetal.

Dentre os processos industriais europeus, o VAP HolzSysteme® se assemelha mais ao Plato®. O equipamento e as temperaturas utilizadas são parecidos, de 140 a 180°C naquele e 150 a 190°C neste. Ambos os processos são higrótérmicos, ou seja, utilizam atmosfera aquecida com vapor saturado, com baixa concentração de oxigênio, e também atingem pressões superatmosféricas, o que não ocorre em nenhum outro processo industrial (6 a 8 bar no holandês, e 3 a 10 bar no brasileiro).

Como se trata de um processo em franca produção, a madeira antes de ser processada no Plato® é seca artificialmente em câmara, atingindo-se umidade entre 14 e 18%. Nesta pesquisa a madeira foi seca naturalmente, obtendo-se média de 18,3%, semelhante ao processo holandês, mas nada impede que madeira seca artificialmente seja utilizada. Apesar das semelhanças entre os processos, as três etapas finais do Plato® o diferencia do VAP HolzSysteme®.

De um modo geral, a temperatura final utilizada no VAP HolzSysteme® é inferior à dos demais processos, trabalhando-se com no máximo 180°C, que foi a maior temperatura utilizada na pesquisa. Ressalta-se, porém, que a utilização de temperaturas inferiores (140-160°C) é o mais comum nas operações da empresa

TWBrazil. As temperaturas dos processos europeus frequentemente são superiores ou próximas a 200°C e isto se deve a alguns fatores: desenvolvimento tecnológico de sistemas de segurança que impedem a carbonização da madeira; avançado controle das variáveis do processamento já adquiridos pelas empresas e; realização de etapas anteriores em que a madeira é seca até aproximadamente 0% de umidade, tornando-se um material mais resistente mecanicamente e menos propenso a defeitos decorrentes da movimentação de água em seu interior.

O fluido de aquecimento utilizado no processo VAP HolzSysteme® é o vapor de água saturado, que é injetado diretamente na madeira dentro do equipamento, semelhante ao Plato®, conforme anteriormente discutido. Outros processos europeus também utilizam vapor de água, porém não no aquecimento direto, mas como fonte de energia para a etapa de secagem da madeira. Para a geração de energia da modificação térmica esses processos utilizam combustão de biomassa, gás natural, eletricidade, óleos térmicos ou uma combinação de mais de um meio de aquecimento.

O processo Menz OHT® é o mais diferente de todos, em que se utiliza óleo vegetal como fluido de aquecimento, no qual a madeira fica completamente imersa. Por causa da impregnação do óleo, a madeira ao fim do processo torna-se de 50 a 70% mais pesada, o que é indesejável para posterior processamento.

A atmosfera circundante à madeira é um dos fatores a serem considerados no processo de modificação térmica. No processo VAP HolzSysteme® a atmosfera possui baixa concentração de oxigênio, por causa da injeção constante de vapor de água saturado. De acordo com Finnish ThermoWood Association (2003) o vapor de água é utilizado como fluido protetor durante a modificação térmica, minimizando-se os riscos de combustão da madeira. Xie *et al.* (2002) afirmam que a concentração de oxigênio da atmosfera de modificação térmica não pode ser superior a 3,5%.

Apenas o Retification® possui controle da atmosfera circundante com a utilização de nitrogênio gasoso (N₂), proporcionando um ambiente redutor com menos de 2% de oxigênio, o que torna o processo ímpar. Os demais processos utilizam vapor saturado como fluido protetor, semelhante ao VAP HolzSysteme® e, ao que se pode depreender da literatura, o processo Perdure® é o único que não utiliza esta técnica, ou seja, neste a atmosfera é oxidante.

Stamm *et al.* (1946) relataram, no entanto, que trabalhos de modificação térmica realizados com diferentes gases indicaram que a natureza do gás possui pequeno efeito na higroscopicidade da madeira. A atmosfera oxidante, como no processo *Perdure*[®], é um pouco mais eficiente na diminuição da higroscopicidade do que a atmosfera redutora.

Ressalta-se que a utilização de calor úmido provoca maior degradação da madeira do que o calor seco. A energia de ativação necessária para degradação térmica da madeira é cerca de 50% menor quando se utiliza calor úmido, resultando em maior perda de massa do que nos processos que utilizam calor seco (STAMM, 1956).

A duração do processo VAP HolzSysteme[®] com a utilização de madeira oriunda de pré-secagem é de cerca de oito horas (exclusive o tempo de resfriamento). A temperatura final a ser atingida e a taxa de aquecimento utilizada são as principais variáveis relacionadas com a duração do ciclo. De acordo com a literatura deduz-se que a duração do Plato[®] seja de seis a nove dias, excetuando-se a secagem inicial da madeira (MILITZ; TJEERDSMA, 2001), a duração total do processo Menz OHT[®] é de 20 a 40 horas (MENZ HOLZ, 2012), enquanto a do ThermoWood[®] é de 72 horas (FINNISH THERMOWOOD ASSOCIATION, 2003). Não foi obtido na literatura o tempo de ciclo dos processos Retification[®] e *Perdure*[®].

No VAP HolzSysteme[®] não há nenhuma etapa especial de resfriamento, e o mesmo ocorre de forma natural. Considerando-se um período de resfriamento igual ao ciclo de processamento (cerca de oito horas¹¹) obtém-se um ciclo total de aproximadamente 16 horas, menor do que os anteriormente apresentados. Em suma, ao comparar-se o VAP HolzSysteme[®] com os europeus, conclui-se que trata-se de um processo único.

Um item importante ao se compararem os processos, ressaltado na literatura (HOMAN *et al.*, 2000; HILL, 2006) é que, embora os processos de modificação térmica produzam os mesmos efeitos na madeira (redução na higroscopicidade, aumento da estabilidade dimensional e da resistência à biodeterioração), a natureza das modificações químicas ocorridas são diferentes.

¹¹ Esse valor não foi observado no trabalho, mas sim, é uma média da empresa. O ciclo mais longo do trabalho (tratamento 160°C) foi de 7,5 horas.

Por isso, as propriedades da madeira estudadas possuem forte dependência com o processo utilizado, significando que, por exemplo, ainda que seja utilizada uma mesma temperatura (uma das variáveis mais importantes) em diferentes processos, as propriedades da madeira modificada termicamente provavelmente serão diferentes.

5.2 ANÁLISE DOS TRATAMENTOS DE MODIFICAÇÃO TÉRMICA DO PROCESSO VAP HolzSysteme®

Nas FIGURAS 1.19, 1.20 e 1.21 podem ser observados os gráficos de tempo e temperatura no interior do equipamento obtidos nos processos de modificação térmica a 140, 160 e 180°C, respectivamente.

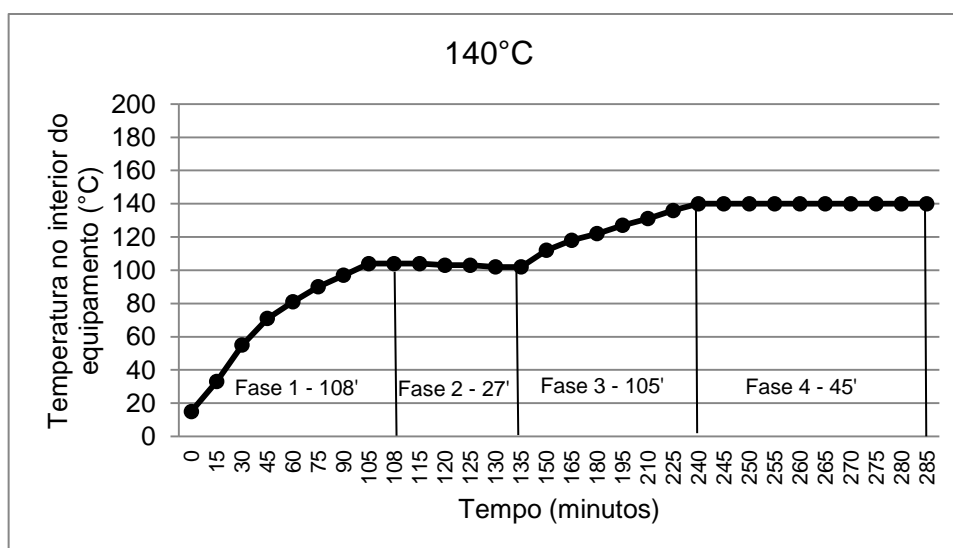


FIGURA 1.19 - GRÁFICO TEMPO x TEMPERATURA DO PROCESSO DE MODIFICAÇÃO TÉRMICA DO TRATAMENTO 140°C

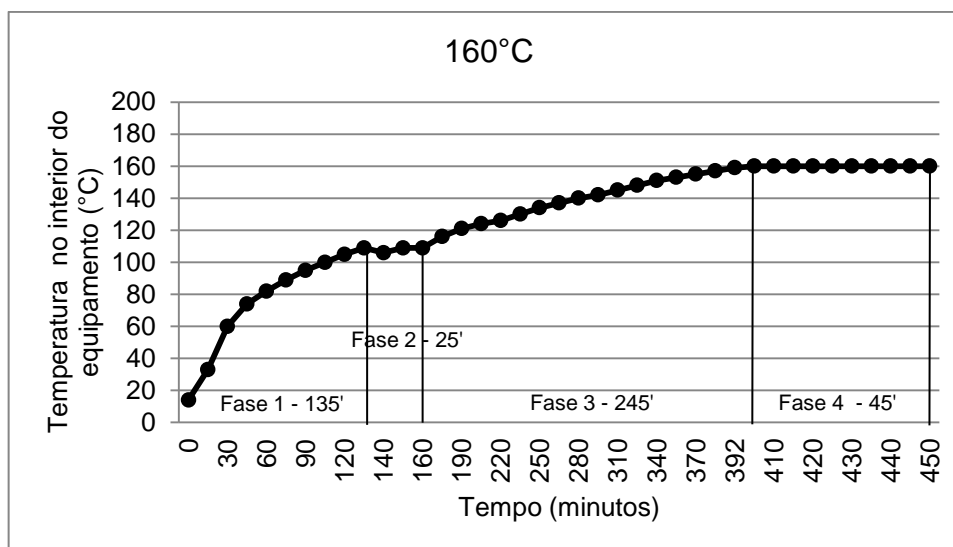


FIGURA 1.20 - GRÁFICO TEMPO x TEMPERATURA DO PROCESSO DE MODIFICAÇÃO TÉRMICA DO TRATAMENTO 160°C

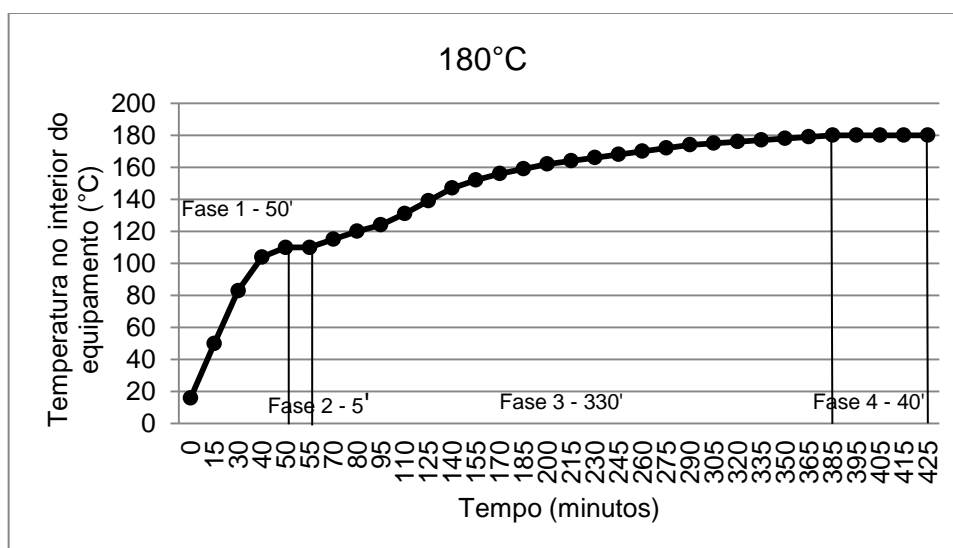


FIGURA 1.21 - GRÁFICO TEMPO x TEMPERATURA DO PROCESSO DE MODIFICAÇÃO TÉRMICA DO TRATAMENTO 180°C

Na prática, os gráficos de modificação térmica foram diferentes do teórico inicialmente idealizado, conforme mostrado na FIGURA 1.18. No entanto, analisando-se atentamente, ainda assim foi possível observar nos três gráficos a delimitação das quatro primeiras fases do processo de modificação térmica VAP HolzSysteme®.

Nos gráficos não foi apresentada a etapa de resfriamento, em que a madeira é mantida no equipamento, que teve duração de aproximadamente oito horas. O

comportamento de cada tratamento foi diferente entre si, de acordo com as fases e foi discutido na sequência, com base nos dados que se encontram na TABELA 1.1, correspondentes às médias das variáveis do processo de modificação térmica de cada tratamento, que deram origem às FIGURAS 1.19, 1.20 e 1.21.

TABELA 1.1 - VARIÁVEIS DO PROCESSO DE MODIFICAÇÃO TÉRMICA POR TRATAMENTO

VARIÁVEL	TRATAMENTOS		
	140°C	160°C	180°C
Temperatura inicial (°C)	15	14	16
Pressão inicial (bar)	0,09	0,05	0,05
Duração da rampa de aquecimento inicial (minutos) – Fase 1	108	135	50
Média da taxa de aquecimento da rampa de aquecimento inicial (°C.min. ⁻¹) – Fase 1	0,85	0,76	1,47
Média da taxa de elevação da pressão da rampa de aquecimento inicial (bar.min. ⁻¹) – Fase 1	0,01	0,01	0,02
Duração da primeira fase de temperatura constante, correspondente à pressão de 1,11 bar (minutos) – Fase 2	27	25	5
Temperatura média à 1,11 bar, correspondente à primeira fase de temperatura constante (°C) – Fase 2	103	107,5	110
Média da taxa de aquecimento até atingir a temperatura final (°C.min. ⁻¹) – Fase 3	0,32	0,20	0,16
Média da taxa de elevação de pressão até atingir a temperatura final (bar.min. ⁻¹) – Fase 3	0,02	0,02	0,02
Tempo entre a primeira fase de temperatura constante e a temperatura final (minutos)	105	245	330
Duração da segunda fase de temperatura constante – temperatura final (minutos) – Fase 4	45	45	40
Pressão média à temperatura final (bar)	3,2	6,05	9,75
Duração do ciclo (minutos) – exclusive o resfriamento	285	450	425

A temperatura e pressão iniciais correspondem à condição do equipamento carregado e fechado no início do processo, antes de o sistema ser posto em funcionamento. Em seguida, o sistema foi acionado e iniciou-se a injeção constante de vapor saturado dentro do cilindro, fazendo com que a temperatura e a pressão do sistema aumentassem gradualmente.

Na Fase 1, todo o sistema foi aquecido até atingir a temperatura de 110°C. O ideal seria que as taxas de aquecimento de todos os tratamentos fossem

próximas, resultando em duração semelhante desta fase, porque a temperatura limite foi de 110°C para todos os tratamentos.

Porém, a taxa de aquecimento do 180°C foi de 1,9 e 1,7 vezes maior do que a dos tratamentos 160 e 140°C, respectivamente. Tal resultado acarretou em um tempo de aquecimento inicial para o 180°C de 2,7 e 2,2 vezes menor do que o dos tratamentos 160 e 140°C, respectivamente. A duração da Fase 1 é dependente apenas da taxa de aquecimento, pois a temperatura final da fase é igual para todos os ciclos (110°C).

Atingida a temperatura de 110°C iniciou-se a Fase 2 do processo, em que esta deve ser mantida pelo período de 25 minutos. Durante a execução do experimento observou-se que o controlador lógico programável (CLP) fazia um melhor controle das fases pela variável pressão do que pela temperatura.

Por isso, descreveu-se a pressão de 1,11 bar como ponto inicial para a primeira fase de temperatura constante (TABELA 1.1). A esta pressão, a temperatura do sistema deveria ser de 110°C, o que foi observado apenas no tratamento 180°C, enquanto nos demais a temperatura foi inferior. No entanto, a duração desta fase para o tratamento 180°C foi a menor de todas, de apenas cinco minutos, ou seja, cinco vezes menor do que o pré-estabelecido.

Apenas durante a execução do processo do tratamento 160°C foi possível obter o controle perfeito da duração de 25 minutos para a Fase 2, porque o tratamento 140°C apresentou um acréscimo de dois minutos nesta fase.

Em seguida, iniciou-se a segunda rampa de aquecimento do processo, correspondente a Fase 3. Notou-se mais uma vez diferença da taxa de aquecimento entre os três tratamentos, em que a do 140°C foi de 2,0 e 1,6 vezes maior do que a dos tratamentos 180 e 160°C, respectivamente.

A taxa de aquecimento da Fase 3 dos três tratamentos foi inferior às aquelas observadas na Fase 1, enquanto o desejável seria que a taxa de aquecimento média de um mesmo ciclo fosse aproximadamente constante em ambas as etapas de aquecimento. A duração da Fase 3 é diretamente proporcional à temperatura final do ciclo e inversamente proporcional à taxa de aquecimento.

Atingida a temperatura máxima desejada iniciou-se a Fase 4, em que esta deve ser mantida por 45 minutos. Apenas na execução do processo a 180°C a fase final não atingiu o tempo pré-estabelecido, e foi cinco minutos inferior aos demais tratamentos.

A análise geral dos resultados dos processos de modificação térmica de cada tratamento mostrou que os programas originalmente estabelecidos não foram obtidos na prática, e indicou que são necessárias melhorias no controle das variáveis, especialmente no tocante ao controle da taxa de aquecimento do sistema.

Posteriormente, foi constatado que a execução do processo do tratamento 180°C foi realizada com o cilindro carregado abaixo da capacidade máxima, ou seja, com menos madeira do que os demais tratamentos. Assim, este tratamento foi prejudicado, porque menos madeira no cilindro demandou menos consumo de energia para uma mesma quantidade disponível, o que elevou muito a taxa de aquecimento ($^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$) e fez com que a Fase 1 fosse menor neste tratamento do que nos demais.

O mesmo não ocorreu na Fase 3, porque foi constatado o problema da taxa de aquecimento ocorrido na Fase 1 (e o curto ciclo produzido), e buscou-se amenizar a taxa de aquecimento na Fase 3 controlando-se a vazão do gerador de vapor, dispondo-se de menos energia dentro do cilindro. Por isto a taxa de aquecimento do tratamento 180°C foi a menor na Fase 3 ($0,16^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$).

Outro fator prejudicial constatado, embora o sistema seja automatizado com CLP, foi que durante a execução das cargas utilizou-se controle semiautomático, em que as rampas de aquecimento foram feitas ao ritmo do equipamento, controlando-se apenas as fases de aquecimento constante (Fases 2 e 4) via CLP. O controle foi feito deste modo por causa de problemas técnicos do CLP durante a execução dos tratamentos.

5.3 AVALIAÇÃO EXPEDITA DA QUALIDADE DA MADEIRA

5.3.1 Influência da taxa de aquecimento na Fase 1

A discussão da avaliação expedita da qualidade da madeira foi feita com base na constatação das diferentes taxas de aquecimento da Fase 1 observadas entre os processos dos tratamentos.

A Fase 1, correspondente à primeira rampa de aquecimento, é plenamente comparável porque a temperatura final desta etapa foi sempre igual (110°C), para todos os tratamentos. Além disto, esta é a etapa em que a madeira apresenta a maior umidade, correspondendo a menor resistência mecânica e maior massa de água movimentando-se do interior para o exterior. Portanto, é a fase em que a madeira esteve mais propensa a defeitos decorrentes da secagem.

Depois da faixa de temperatura compreendida pelo limite superior de 110°C, a degradação dos constituintes da parede celular torna-se mais relevante na perda de massa da madeira, em detrimento da perda de água (PONCSÁK *et al.*, 2006; PINHEIRO *et al.*, 2008).

Na FIGURA 1.22 encontra-se o gráfico de tempo e taxa de aquecimento da Fase 1 dos processos de modificação térmica dos três tratamentos. Observa-se mais claramente o que foi discutido anteriormente que, por causa da falha operacional do carregamento da madeira do tratamento 180°C, a taxa de aquecimento foi maior do que a dos demais, resultando em uma fase de aquecimento inicial menor (Fase 1).

Na revisão bibliográfica não foram relatadas as taxas de aquecimento utilizadas nos processos europeus (COST ACTION E22, 2001; XIE *et al.*, 2002; FINNISH THERMOWOOD ASSOCIATION, 2003; HILL, 2006; ESTEVES; PEREIRA, 2009; PERDURE, 2011; RETIWOOD, 2011; MENZ HOLZ, 2012), impossibilitando qualquer forma de comparação com as observadas.

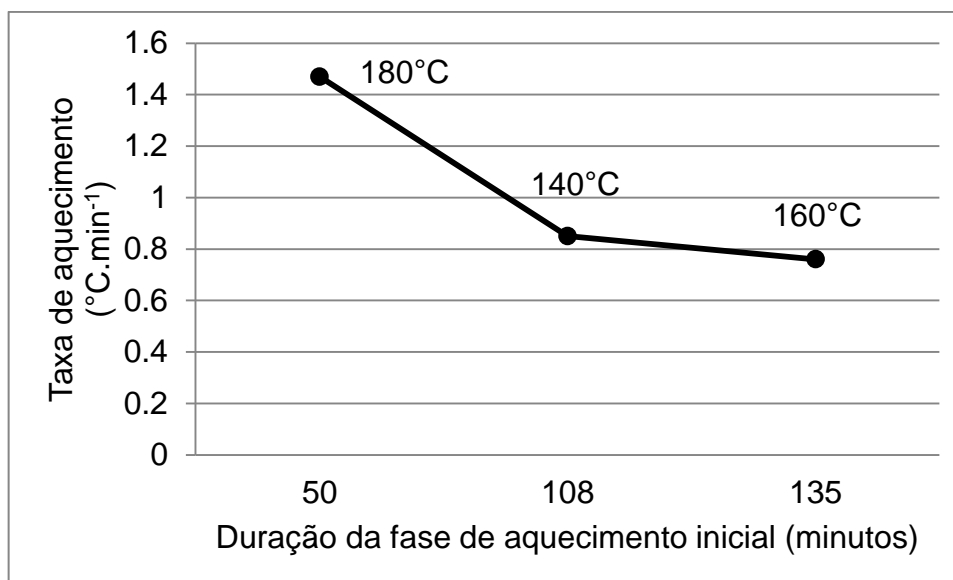


FIGURA 1.22 - TAXA DE AQUECIMENTO x DURAÇÃO DA FASE 1 POR TRATAMENTO DE MODIFICAÇÃO TÉRMICA

A literatura não revela com detalhes as etapas dos programas utilizados pelas empresas no processamento, provavelmente por questões de sigilo industrial. Como a taxa de aquecimento é uma das variáveis da programação do processo, e deve ser uma das mais importantes, isto pode explicar o porquê da sua omissão na literatura. Desta forma, buscou-se investigar as taxas de aquecimento utilizadas em algumas pesquisas, procurando-se entender o efeito deste fator na qualidade da madeira.

Pincelli (1999), Oliveira (2009) e Calonego (2009) utilizaram taxas de aquecimento de 0,033, 1,00 e 1,34°C.min.⁻¹, respectivamente, enquanto Pessoa (2002) utilizou taxa de aquecimento de 0,135°C.min.⁻¹. Outro grupo de pesquisadores (HAKKOU *et al.*, 2006; MBURU *et al.*, 2007; LEKOUNOUGOU *et al.*, 2009) utilizou taxa mais elevada, de 20°C.min.⁻¹, em atmosfera com nitrogênio.

Nesses trabalhos foram utilizadas estufas elétricas com controladores de tempo e temperatura como equipamento para executar a modificação térmica, mantendo-se a taxa de aquecimento constante ao longo de todo o ciclo, e amostras de madeira de pequenas dimensões, geralmente do tamanho dos corpos de prova dos ensaios físicos e mecânicos. A madeira modificada nesses trabalhos tem comumente sido seca até 0% de umidade (ou próximo) com o objetivo de minimizar o efeito desta variável no processo, especialmente na incidência de defeitos decorrentes da secagem. Em nenhum trabalho foi sequer mencionada a ocorrência

de defeitos na madeira após o processamento, ressaltando, conforme as características mencionadas anteriormente, que este aspecto não tem muita relevância na pesquisa em escala laboratorial.

Outra característica do processo que limita as comparações é o aquecimento, em que nos trabalhos citados foi utilizado calor seco (produzido por resistências elétricas) na modificação térmica, enquanto neste foi utilizado o calor úmido (produzido por vapor saturado). De acordo com estudos de Stamm (1956), a degradação térmica causada na madeira pelo calor úmido é maior do que pelo calor seco. A perda de massa dos constituintes da parede celular é uma informação importante, pois está relacionada com a redução da higroscopicidade e da resistência mecânica da madeira.

De modo geral, as pesquisas não têm explorado a variável taxa de aquecimento como fator da qualidade da madeira modificada termicamente. Em termos de defeitos, o produto gerado nem mesmo tem sido avaliado porque os processos são realizados em escala laboratorial, com maior controle das variáveis. Entretanto, deve-se levar em conta a hipótese de que pesquisas preliminares podem ter sido realizadas pelos pesquisadores, atingindo-se a taxa de secagem ótima para um determinado programa de processamento e, por isso, a madeira modificada resultante não apresenta defeitos.

Porém, destaca-se a pesquisa de Calonego e Severo (2010), que utilizaram tábuas diametrais de 28 mm de espessura de *Eucalyptus grandis* aos 30 anos. Após secagem convencional até 10% de umidade final, a madeira foi seca a 100°C até atingir cerca de 3%, e depois aquecida a uma taxa de 1,34 °C.min⁻¹ até as condições finais de processamento desejadas. Os autores observaram que a madeira modificada termicamente não apresentou empenamentos ou rachaduras de topo e superfície em nenhum dos três programas avaliados. Porém, em dois deles, (200°C/três horas e 200°C/quatro horas) a madeira modificada apresentou rachaduras internas, que foram responsáveis pelo aumento da espessura média das tábuas na região defeituosa.

Garcia *et al.* (2012) mencionaram que amostras de 50 mm de espessura de madeira modificada termicamente de *Eucalyptus grandis* aos 23 anos, submetidas a temperaturas finais de 180 a 230°C, também apresentaram alguns defeitos, tais

como rachaduras de topo e de superfície, causadas provavelmente pela taxa de aquecimento do processo. Os autores recomendaram a realização de mais pesquisas com relação aos defeitos decorrentes do processo de modificação térmica.

A maioria da pesquisa brasileira tem se focado principalmente nas alterações das propriedades físicas e mecânicas da madeira. As taxas de aquecimento utilizadas têm sido embasadas na literatura, em outros trabalhos também realizados em escala laboratorial, com pertinência, notadamente aqueles de análise termogravimétrica ou na área de energia da biomassa.

A influência da taxa de aquecimento na produção de carvão vegetal já é bem conhecida e sabe-se que quanto maior a taxa de aquecimento, menor o rendimento gravimétrico da carbonização (PINHEIRO *et al.*, 2008). Este expressa a perda de massa do produto final (carvão vegetal), em relação à lenha que o originou. As comparações das pesquisas da área de energia da biomassa, no entanto, não podem ser plenamente realizadas com as do processo de modificação térmica, pois as temperaturas utilizadas em ambos encontram-se em patamares diferentes de degradação dos constituintes da parede celular.

Mesmo com taxas de aquecimento iguais, o fator temperatura final impede a comparação em ambos os processos. Porém, Poncsák *et al.* (2006) realizaram a análise termogravimétrica da madeira de *Betula papyrifera*, utilizando-se a mesma taxa de aquecimento ($0,34^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$), em seis diferentes temperaturas finais de ciclo (120, 160, 200, 210, 220 e 230°C). Comprovaram que a perda relativa de massa cresce com o aumento da temperatura final do ciclo, por causa da degradação dos constituintes da parede celular, principalmente as hemiceluloses.

Para pesquisas futuras, ao manter-se a taxa de aquecimento constante em todas as fases de modificação térmica, é de se esperar que a perda de massa ocorra em razão apenas da temperatura final do ciclo, em que maiores perdas serão observadas em maiores temperaturas.

Poncsák *et al.* (2006) estudaram outros fatores que interferem na análise termogravimétrica da madeira. Para umidade inicial próxima a 0%, foram avaliadas três diferentes taxas de aquecimento ($0,17$, $0,34$ e $0,51^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$) para uma mesma

temperatura final de ciclo (220°C) e descobriu-se que para um mesmo tempo relativo, a perda de massa é maior à medida que se aumenta a taxa de aquecimento.

Ao analisar-se a Fase 1 dos três tratamentos, a temperatura final do ciclo é de 110°C, e nesta fase, a secagem corresponde à perda de massa da madeira (PINHEIRO *et al.*, 2008), não ocorrendo degradação dos componentes estruturais da parede celular.

No entanto, a analogia que se pode fazer da taxa de aquecimento da Fase 1 com o trabalho de Poncsák *et al.* (2006) é que, a secagem foi mais rápida na madeira do tratamento 180°C, seguida pelos tratamentos 140 e 160°C. Isto já podia ser observado na FIGURA 1.22, ao analisar-se a duração da Fase 1 de acordo com o tratamento, apesar de não se poder concluir que os tempos resultantes tenham sido suficientes para a remoção de toda a água da madeira.

A umidade inicial média da madeira foi de 18,3%, diferente da maioria dos trabalhos analisados na literatura, em que os pesquisadores buscam trabalhar com a madeira a 0% de umidade (ou próximo) para se minimizar o efeito da secagem no processo. A primeira perda de massa que ocorre na madeira decorrente do processo industrial de modificação térmica corresponde à evaporação da água, e se dá até 110°C (PINHEIRO *et al.*, 2008). No presente caso, correspondente à retirada da água higroscópica, que ocorre pelo fenômeno de difusão, que é potencializado pela temperatura (SKAAR, 1972). Quanto maior a taxa de aquecimento, mais energia cinética é fornecida para as moléculas de água, promovendo a remoção mais rápida da água da madeira, o que pode potencializar os defeitos.

5.3.2 Defeitos da madeira de *Eucalyptus grandis* original e modificada termicamente

Nos capítulos posteriores foi apresentada a influência dos tratamentos na qualidade da madeira modificada termicamente, buscando-se relacionar os resultados com a temperatura final do ciclo. Esperava-se que o processo fosse o mais homogêneo possível entre os tratamentos, o que não ocorreu, e que a temperatura final do ciclo fosse o fator responsável pelo efeito nas propriedades da madeira. Neste item, apresentou-se a percepção expedita em relação à qualidade

da madeira modificada termicamente, em resposta às dificuldades observadas quanto à taxa de aquecimento e duração dos ciclos.

Para execução do trabalho foi utilizada madeira mais espessa, com 6 cm (“D”) e menos espessa, com 3 cm (“A”, “B” e “C”). Notou-se que as peças “D” foram as que apresentaram mais defeitos em todos os tratamentos, e isto ocorreu por três motivos em especial. Primeiro, peças maiores exibem maior contração absoluta do que as de menor dimensão (TSOUMIS, 1991). Depois, o gradiente de umidade é maior em peças mais espessas (para uma mesma condição de processo), fazendo com que as tensões de secagem desenvolvidas também sejam maiores. Isto aumenta a incidência de defeitos relacionados com a contração desigual nas diferentes camadas da madeira, em que algumas estão abaixo do ponto de saturação das fibras, enquanto outras estão acima (SKAAR, 1972). Por último, principalmente, as peças “D” foram retiradas de posição mais interna (próxima à medula) do que as demais, correspondendo a um tecido mais frágil e propenso a defeitos (TSOUMIS, 1991; BATISTA *et al.*, 2012).

Dessa forma, a abordagem ora apresentada está embasada apenas nas peças “D”, que foram utilizadas nos ensaios de compressão paralela às fibras e dureza Janka. Os principais defeitos presentes na madeira modificada termicamente foram rachaduras de topo, rachaduras de superfície (face tangencial ou mais larga) e rachaduras internas, ou seja, defeitos típicos da secagem da madeira, relacionados com a anisotropia de contração. Notou-se que a incidência e a gravidade dos defeitos foram maiores nas peças do tratamento 180°C, seguido pelo 160°C.

O tratamento Testemunha apresentou os defeitos naturais da espécie *Eucalyptus grandis* após secagem natural, enquanto a qualidade do 140°C foi igual à Testemunha, indicando que este processo de modificação térmica não foi prejudicial à madeira. Na FIGURA 1.23 encontra-se em destaque uma das extremidades de uma peça “D” do tratamento 180°C, de comprimento igual a 110 cm, com uma régua de 30 cm como base para comparação da rachadura longitudinal. Na FIGURA 1.24 encontra-se em destaque a seção transversal de uma peça de madeira da posição “D” pertencente ao tratamento 180°C, em que nota-se a gravidade da rachadura principal (aproximadamente paralela à lapiseira) e inúmeras rachaduras radiais.



FIGURA 1.23 - RACHADURA LONGITUDINAL NA FACE TANGENCIAL DE UMA PEÇA DE MADEIRA DO TRATAMENTO 180°C CORRESPONDENTE À POSIÇÃO “D”



FIGURA 1.24 - SEÇÃO TRANSVERSAL DE UMA PEÇA DE MADEIRA DO TRATAMENTO 180°C CORRESPONDENTE À POSIÇÃO “D”

Na FIGURA 1.25 encontra-se em destaque a seção transversal de duas peças pertencentes ao tratamento 160°C, correspondentes à posição “D”, em que se notam na peça superior uma rachadura radial severa na porção mediana e inúmeras outras rachaduras radiais de menor magnitude. A peça inferior mostra-se severamente rachada radialmente e também apresenta indícios de rachaduras longitudinais internas.



FIGURA 1.25 - SEÇÃO TRANSVERSAL DE PEÇAS DO TRATAMENTO 160°C CORRESPONDENTES À POSIÇÃO “D”

De acordo com as FIGURAS 1.23 a 1.25, observa-se o nível dos defeitos em algumas peças “D” dos tratamentos 160 e 180°C. A gravidade e a quantidade de peças com defeitos após o processamento reduziu muito o aproveitamento da madeira para a confecção dos corpos de prova destes tratamentos e, por isto, os mesmos tiveram quantidade desigual em alguns ensaios.

As normas exigem que os corpos de prova submetidos a ensaio devem estar livres de defeitos, tais como rachaduras, por exemplo, o que foi praticamente impossível nesses casos. No entanto, como o objetivo do trabalho foi comparar os diferentes tratamentos de modificação térmica, e não prover uma caracterização à madeira de *Eucalyptus grandis*, os ensaios foram realizados sem maiores prejuízos, pois os defeitos foram resultantes dos processos dos tratamentos.

Atenção deve ser dada aos ensaios de resistência mecânica, pois nos resultados obtidos consta a influência dos defeitos, que tornam os corpos de prova menos resistentes. A qualidade da madeira modificada termicamente não deve ser atribuída totalmente aos tratamentos, porque o processo de modificação térmica não transforma madeira de baixa qualidade em produtos de alta qualidade.

A madeira responde por parte significativa da qualidade do produto final, em que um material ruim dificilmente irá gerar um bom produto. Neste trabalho utilizou-

se madeira de *Eucalyptus grandis* aos 18 anos de idade, portanto, madeira predominantemente juvenil e reconhecidamente de qualidade inferior à madeira adulta (LEONELLO *et al.*, 2008; RAMOS, 2011; VIDAURRE *et al.*, 2011). Uma das características da madeira juvenil é a maior retratibilidade, em relação à madeira adulta (TSOUMIS, 1991), o que potencializa os defeitos de secagem e prejudica a qualidade de produtos sólidos.

São largamente conhecidos os efeitos indesejáveis das tensões de crescimento da madeira de *Eucalyptus* spp. oriunda de plantios homogêneos e de rápido crescimento. Destaca-se que a empresa que forneceu a madeira não desenvolve material genético para a geração de produtos sólidos, mas sim, polpa e papel, o que, associado com as tensões de crescimento, corroboram para a justificativa da baixa qualidade da madeira.

O único beneficiamento dado à madeira Testemunha após o desdobro foi a secagem natural sob cobertura por aproximadamente cinco meses. A baixa qualidade da madeira juvenil de *Eucalyptus grandis* utilizada pode ser observada na FIGURA 1.26, em que é mostrada a face longitudinal radial de uma mesma peça do tratamento Testemunha.

Nota-se na FIGURA 1.26a que a extensão da rachadura longitudinal corresponde a todo o comprimento da peça (110 cm) e, no destaque (FIGURA 1.26b), sua magnitude. Este tipo foi comum em toda a madeira, mesmo no Testemunha, em que o lenho soltava-se das peças em camadas, iniciando-se em uma rachadura principal que percorria toda a dimensão da largura e estendia-se internamente às peças por todo o comprimento.

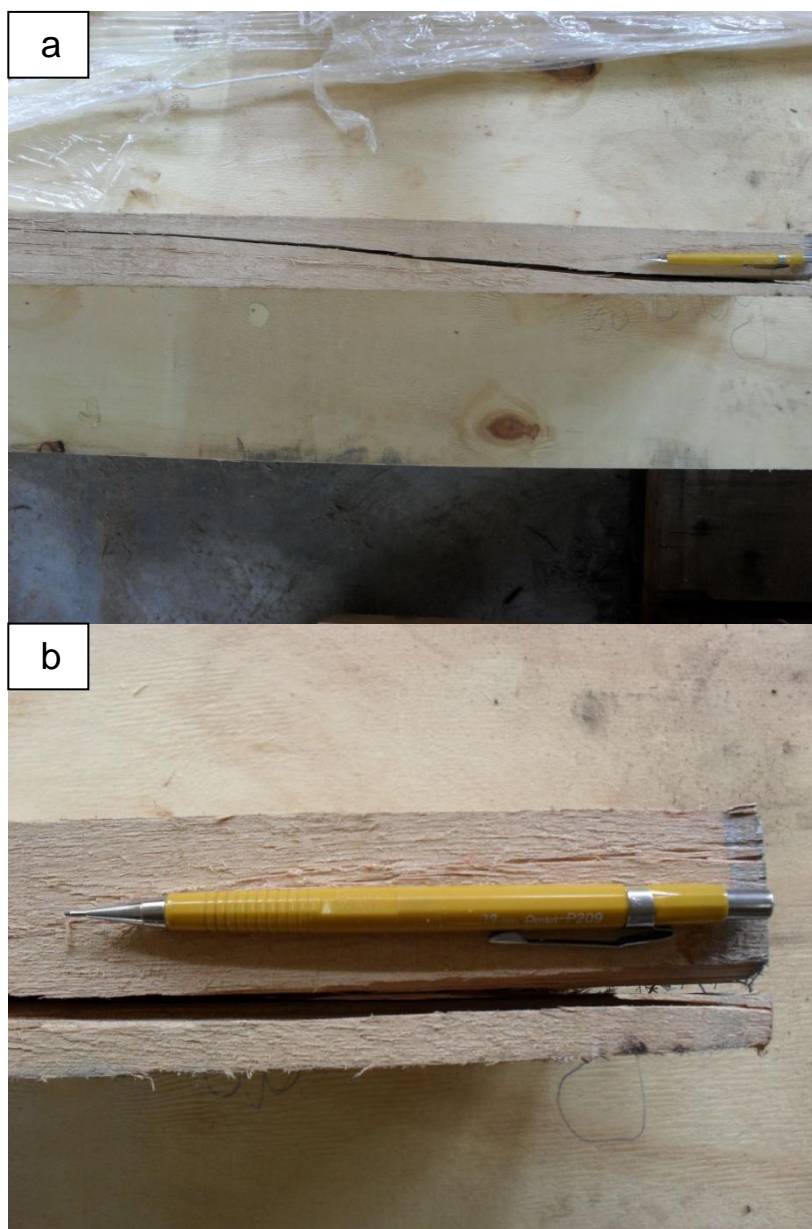


FIGURA 1.26 – FACE LONGITUDINAL RADIAL DE UMA PEÇA DE MADEIRA DO TRATAMENTO TESTEMUNHA CORRESPONDENTE À POSIÇÃO “D”

Analisando-se os quatro tratamentos, a qualidade da madeira do Testemunha e 140°C foi igual, os quais apresentaram a melhor qualidade. Esta informação é importante, pois comprova que as variáveis utilizadas no processo do tratamento 140°C não foram prejudiciais à qualidade da madeira modificada termicamente, o que possibilitou a realização de outros tipos de discussão sobre os tratamentos 160°C e 180°C.

Ao se compararem as taxas de aquecimento dos tratamentos 140 e 160°C nas Fases 1 e 3 (rampas de aquecimento inicial e final, respectivamente), notou-se

que aquelas utilizadas no 140°C foram superiores às do 160°C em ambos os casos. Desta forma, pode-se afirmar que a utilização de taxas de aquecimento de até 0,85°C.min.⁻¹ na Fase 1 não foi prejudicial à madeira. Especificamente para o tratamento 140°C, a taxa de aquecimento de 0,32°C.min.⁻¹ na Fase 3 também não foi prejudicial à qualidade da madeira.

Pode-se inferir, também, que os defeitos da madeira do 160°C não foram decorrentes da taxa de aquecimento da Fase 1; uma vez que a taxa do 160°C foi inferior a do tratamento 140°C, era de se esperar defeitos semelhantes neste tratamento, fato que não ocorreu. De modo similar, como a taxa de aquecimento da Fase 3 do tratamento 140°C foi superior às dos demais, não resultando em defeitos, infere-se que os defeitos de 160°C e 180°C, provavelmente, não ocorreram durante a Fase 3 do processo.

Por isso, de acordo com as informações analisadas, acredita-se que a taxa de aquecimento não tenha sido o principal responsável pelos defeitos do tratamento 160°C, mas sim, a baixa qualidade natural da madeira. Já para o tratamento 180°C, o mesmo não pode ser mencionado, e a elevada taxa de aquecimento na Fase 1 foi o principal responsável pela qualidade da madeira modificada termicamente. Descarta-se a hipótese de as temperaturas finais de processo serem responsáveis pelos defeitos porque, conforme comentado anteriormente, as temperaturas dos processos europeus da atualidade são tipicamente mais elevadas do que as utilizadas neste trabalho.

Além das rachaduras, algumas peças dos tratamentos 160 e 180°C apresentaram-se demasiadamente friáveis (quebradiças). De acordo com Mendes *et al.* (1982), pelo menos para a carbonização do carvão vegetal, a utilização de taxas de aquecimento mais elevadas induzem a maior formação de finos, ou seja, o carvão torna-se mais friável.

Em outras peças desses mesmos tratamentos, a madeira adquiriu aspecto “esponjoso” ao toque, semelhante à madeira deteriorada por fungos (apodrecida). Tanto a friabilidade, quanto o “amolecimento” da madeira de algumas peças dos tratamentos 160 e 180°C ocorreu por causa da perda de massa de constituintes da parede celular, conforme apresentado no Capítulo 2, e sugerem que as variáveis dentro do equipamento podem ter sido heterogêneas, ou seja, de acordo com a

posição no cilindro, é possível que uma parte da carga receba mais energia do que as demais, resultando em maior perda de massa.

A madeira modificada termicamente adquire cheiro característico de furfural, proveniente da degradação das hemiceluloses da parede celular (Capítulo 2), que se torna menos marcante à medida que a madeira é colocada em serviço. Contudo, destaca-se que a madeira derivada do processo é utilizada predominantemente em produtos de uso exterior.

Comparando-se as diferentes posições, as peças de “A”, “B” e “C” apresentaram melhor qualidade do que a da posição “D”, mesmo para os tratamentos 160 e 180°C. Isto ocorreu em virtude de pertencerem a um lenho mais externo e resistente, próximo à casca (lenho mais adulto).

Na FIGURA 1.27 são mostradas peças de todos os tratamentos, correspondentes à posição “A”, obtidas do reaproveitamento das costaneiras, que foram utilizadas no ensaio de desgaste abrasivo. Estas peças tiveram menos (ou nenhum) defeitos, provando que madeira de melhor qualidade original gerou melhores resultados para todos os tratamentos.

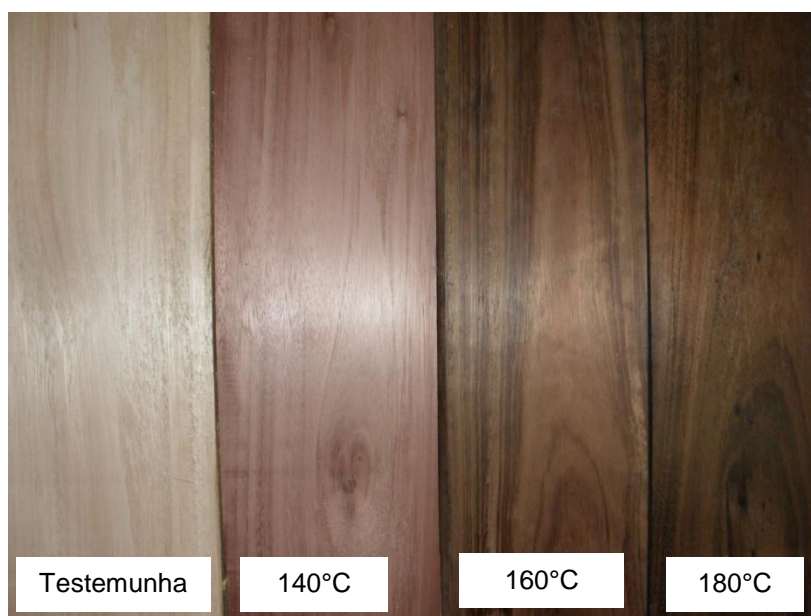


FIGURA 1.27 - PEÇAS REPRESENTATIVAS DA POSIÇÃO “A” DE ACORDO COM O TRATAMENTO

Notou-se claramente a coloração diferente entre os tratamentos, adquirindo-se tonalidade mais escura à medida do aumento da temperatura final do tratamento.

A coloração adquirida foi homogênea em toda a peça, e diferentes peças, de um mesmo tratamento, adquiriram diferentes tonalidades de acordo com a cor original da madeira.

A madeira de *Eucalyptus grandis* deste trabalho foi modificada termicamente em um processo corrente e bem sucedido da empresa, que foi desenvolvido para *Tectona grandis*. Isso também pode ter sido uma das causas da gravidade e incidência dos defeitos observados no *Eucalyptus grandis*, por ter sido processado com variáveis especialmente desenvolvidas para outra espécie. Por último, ressalta-se que o equipamento e o processo são recentes, e ainda encontram-se em fase de aperfeiçoamento, demandando mais pesquisas científicas para que atinjam-se padrões excelentes tanto no aspecto operacional, quanto de qualidade da madeira modificada termicamente.

6 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Do estado da arte da pesquisa brasileira:

- O processo tem sido comumente chamado de retificação térmica, termorretificação ou tratamento térmico, em que os termos são sinônimos, dando-se preferências aos dois primeiros. No entanto, ainda não há padronização por parte dos pesquisadores.
- O *Eucalyptus grandis* tem sido a espécie mais estudada, no entanto, outras espécies tais como *Pinus* spp., *Tectona grandis*, *Eucalyptus saligna* e, mesmo nativas, também têm sido estudadas.
- As estufas com aquecimento elétrico têm sido os equipamentos mais utilizados para a realização dos processos, seguidas por muflas e autoclaves.
- As propriedades mais estudadas são as físicas, mecânicas e a resistência à deterioração por fungos e cupins.
- Os diferentes processamentos constituem-se predominantemente de variação dos fatores temperatura e tempo, com diferentes interações entre estes.
- O desenvolvimento de pesquisas com processos em escala industrial ainda é incipiente, e teve o seu início em 2010, na empresa *TW Brazil*.

Da nomenclatura do processo:

- De acordo com a revisão de literatura, recomenda-se a utilização do termo modificação térmica para a nomenclatura do processo. Os termos retificação térmica e termorretificação não devem mais ser utilizados, porque são corruptelas do processo francês *Retification*[®], e não possuem correspondente em Língua Portuguesa ao significado que se pretende dar. Ainda, a adoção da nomenclatura proposta apenas atende àquela consagrada pela Conferência Europeia sobre Modificação de Madeira (*European Conference on Wood Modification*) e pela obra clássica de Hill (2006).

Do processo VAP HolzSysteme® em relação aos europeus:

- O VAP HolzSysteme® é um processo de modificação térmica higrotérmico, que utiliza calor úmido e, por causa do equipamento utilizado e das variáveis de processamento, é diferente daqueles da Europa.
- De acordo com a literatura, a particularidade de cada processo industrial impede que eles sejam plenamente comparáveis, porque a natureza das modificações químicas decorrentes é diferente.
- A espécie utilizada é um fator que dificulta a comparação entre os processos, sobretudo porque as disponíveis para modificação térmica na Europa diferem completamente das do Brasil.

Dos ciclos de processamento utilizados na execução dos tratamentos 140, 160 e 180°C:

- O tratamento 180°C foi prejudicado por uma falha operacional, ao realizar-se o processo com o equipamento carregado abaixo da capacidade.
- A baixa qualidade da madeira modificada termicamente do tratamento 180°C deveu-se a maior taxa de aquecimento da Fase 1.
- A duração das fases 2 e 4 do programa idealizado para a modificação térmica não foram atingidas, e houve diferença nas taxas de aquecimento das fases 1 e 3 dos três tratamentos, em razão de um problema do controlador lógico programável.
- A qualidade original da madeira de *Eucalyptus grandis* influenciou na qualidade final do produto modificado termicamente, expressa pelas peças provenientes das diferentes posições (“A”, “B”, “C” e “D”) nas toras.
- A madeira da parte mais externa da tora (posição “A”), de melhor qualidade, apresentou menos (ou nenhum) defeitos em todos os tratamentos, sugerindo que o processo deve ser adaptado para diferentes classes de qualidade, à semelhança do que já vem sendo realizado na indústria europeia.

- A madeira modificada termicamente do tratamento 140°C apresentou qualidade semelhante à Testemunha, indicando que as variáveis utilizadas nesse processamento foram válidas, mesmo para a madeira de pior qualidade (posição “D”). Para o futuro aperfeiçoamento do processo VAP HolzSysteme[®], recomenda-se que as variáveis utilizadas no tratamento 140°C devam ser tomadas como base.
- Recomenda-se que em pesquisas futuras estudem-se diferentes taxas de aquecimento para uma mesma temperatura final de ciclo, e diferentes temperaturas finais para uma mesma taxa de aquecimento, para avaliar a real influência de cada um destes fatores na qualidade da madeira modificada termicamente pelo processo VAP HolzSysteme[®].
- Da mesma forma, sugere-se a realização de pesquisas sobre a duração e a temperatura utilizadas nas diferentes fases.
- Recomenda-se que sejam feitas melhorias no processo, especialmente com respeito ao sistema de automação do controle da taxa de aquecimento.
- Sugere-se a instalação de controladores da umidade relativa, concentração de oxigênio, umidade da madeira e temperatura da madeira, para o acompanhamento durante o processamento.

REFERÊNCIAS

- ARAÚJO, S. de O. **Propriedades de madeiras termorretificadas**. 77 f. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2010.
- BATISTA, D. C.; KLITZKE, R. J. Influência do tempo e temperatura de retificação térmica na umidade de equilíbrio da madeira de *Eucalyptus grandis* Hill ex Maiden. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 38, n. 86, p. 255-261, 2010.
- BATISTA, D. C.; TOMASELLI, I.; KLITZKE, R. J. Efeito do tempo e temperatura de modificação térmica na redução do inchamento máximo da madeira de *Eucalyptus grandis* Hill ex Maiden. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 21, n. 3, p. 533-540, 2011.
- BATISTA, D. C.; HEGEDUS, C. E. N.; PIZZOL, V. D.; CORTELETTI, R.B. Partial shrinkage and cracks index in *Eucalyptus grandis* core and mature woods. In: INTERNATIONAL IUFRO WOOD DRYING CONFERENCE, 12., 2012, Belém, Brasil. **Série Técnica IPEF v.15**. Piracicaba: IPEF, 2012. p. 45.
- BONJORNIO, J. R; BONJORNIO, R. A.; BONJORNIO, B.; RAMOS, C. M. **Física fundamental**: novo. São Paulo: FTD, 1999.
- BOONSTRA, M. J.; RIJSDIJK, J. F.; SANDER, C.; KEGEL, B.; TJEERDSMA, B.; MILITZ, H.; VAN ACKER, J.; STEVENS, M. Microstructural and physical aspects of heat treated wood. Part 1. Softwoods. **Maderas: Ciencia y Tecnología**. Concepción, v. 8. n. 3, p. 193-208, 2006a.
- _____. Microstructural and physical aspects of heat treated wood. Part 2. Hardwoods. **Maderas: Ciencia y Tecnología**. Concepción, v. 8. n. 3, p. 209-217, 2006b.
- BORGES, L. M.; QUIRINO, W. F. Higroscopicidade da madeira de *Pinus caribaea* var. *hondurensis* tratado termicamente. **Biomassa & Energia**, Viçosa, MG, v. 1, n. 2, p. 173-182, 2004.
- BRITO, J. O. Estudo preliminar de retificação térmica da madeira de eucalipto. In: CONGRESSO FLORESTAL PANAMERICANO, 1., CONGRESSO FLORESTAL BRASILEIRO, 7., 1993, Curitiba. **Anais...** São Paulo: SBS/SBEF, 1993. p.774.
- BRITO, J. O.; GARCIA, J. N.; BORTOLETTO JÚNIOR, G.; PESSOA, A. M. C.; SILVA, P. H. M. Densidade básica e retratibilidade da madeira de *Eucalyptus grandis*, submetida a diferentes temperaturas de termorretificação. **Cerne**, Lavras, v. 12, n. 2, p. 182-188, 2006.
- BRITO, J. O.; MOURA, L. F. de. Efeito da termorretificação sobre as propriedades colorimétricas das madeiras de *Eucalyptus grandis* e *Pinus caribaea* var. *hondurensis*. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 39, n. 89, p. 69-76, 2011.
- CALONEGO, F. W. **Efeito da termorretificação nas propriedades físicas, mecânicas e na resistência a fungos deterioradores da madeira de *Eucalyptus***

grandis Hill ex. Maiden. 149 f. Tese (Doutorado em Agronomia) – Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual de São Paulo, Botucatu, 2009.

CALONEGO, F.W.; SEVERO, E.T.D.; FURTADO, E.L. Decay resistance of thermally-modified *Eucalyptus grandis* wood at 140°C, 160°C, 180°C, 200°C and 220°C. **Bioresource Technology**, Amsterdam, v.101, n.23, p. 9391-9394, 2010.

CALONEGO, F.W.; SEVERO, E.T.D. Variação dimensional das tábuas de *Eucalyptus grandis* durante alguns níveis de tempo e temperatura de termorreificação. **Energia na Agricultura**, Botucatu, v.25, n.3, p.58-67, 2010.

CANADA'S WOOD FOREST PRODUCTS INSTITUTE (FORINTEK). **Thermally modified wood**. Quebec/Vancouver, 2003. Technical Profile TP- 03-01E.

COST ACTION E22: Environmental optimisation of wood protection, 2001, Antibes. **Review on heat treatments of Wood**. Hamburg: The Federal Research Centre for Forestry and Forest Products Information and Documentation, 2001.

ESTEVEES, B. M.; DOMINGOS, I.; PEREIRA, H. Improvement of technological quality of eucalypt wood by heat treatment in air at 170-200°C. **Forest Products Journal**, Madison, v. 57, n. 1/2, p. 47-52, 2007.

ESTEVEES, B. M.; GRAÇA, J.; PEREIRA, H. Extractive composition and summative analysis of thermally treated eucalypt wood. **Holzforschung**, Berlin/New York, v. 62, n.3, p. 344-351, 2008.

ESTEVEES, B. M.; PEREIRA, H. M. Wood modification by heat treatment: a review. **BioResources**, Raleigh, v. 1, n. 4, p. 370-404, 2009.

ESTEVEES, B. M.; VIDEIRA, R.; PEREIRA, H. Chemistry and ecotoxicity of heat-treated pine wood extractives. **Wood Science and Technology**, Berlin, v. 45, n.4, p. 661-676, 2011.

FINNISH THERMOWOOD ASSOCIATION. **ThermoWood® handbook** Helsink, 2003.

GARCIA, R.A.; CARVALHO, A.M.; LATORRACA, J.V.F.; MATOS, J.L.M.; SANTOS, W.A.; SILVA, R.F.M. Nondestructive evaluation of heat-treated *Eucalyptus grandis* Hill ex Maiden wood using stress wave method. **Wood Science and Technology**, Berlin, v.46, n.1, p.41-52, 2012.

GOUVEIA, F. N. **Aplicação de tratamentos térmicos para estabilização colorimétrica de madeiras tropicais**. 131 f. Tese (Doutorado em Ciências Florestais) – Faculdade de Tecnologia, Universidade de Brasília, Brasília, 2008.

HAKKOU, M., PÉTRISSANS, M.; GÉRARDIN, P.; ZOULALIAN, A. Investigations of the reasons for fungal durability of heat-treated beech wood. **Polymer Degradation and Stability**, Amsterdam, v. 91, n. 2, p. 393-397, 2006.

HILL, C. **Wood modification: chemical, thermal and other processes**. West Sussex: John Wiley & Sons, 2006.

HOMAN, W.; TJEERDSMA, B.; BECKERS, E.; JORISSEN, A. Structural and other properties of modified wood. In: WORLD CONFERENCE ON TIMBER

ENGINEERING, 5., 2000, Switzerland. **Anais eletrônicos...** Switzerland: CIB-W18 Meeting 33, 2000. Disponível em: <<http://oregonstate.edu/conferences/wcte2006/>>. Acesso em: 23/12/2009.

INSTITUTO AGRONÔMICO DO PARANÁ (IAPAR). Disponível em: <<http://www.iapar.br/modules/conteudo/conteudo.php?conteudo=677>>. Acesso em: 13/4/ 2011.

INTERNATIONAL THERMOWOOD ASSOCIATION. Disponível em: <<http://www.thermowood.fi>>. Acesso em: 15/5/2011.

JÄMSÄ, S., VIITANIEMI, P. Heat treatment of wood – better durability without chemicals. In: COST ACTION E22, 2001, Antibes. **Proceedings of special seminar “Review on heat treatments of wood”**. Hamburg: The Federal Research Centre for Forestry and Forest Products Information and Documentation, 2001. p. 21-26.

JERMANNAUD, A. J.; DUCHEZ, L.; GUYONNET, R. Wood retification: In France, an industrial process of heat treatment producing lumber with improved resistance to decay. In: ENHANCING THE DURABILITY OF LUMBER AND ENGINEERED WOOD PRODUCTS, 2002, Kissimee. **Proceedings...** Wisconsin: Forest Products Laboratory, United States Department of Agriculture, 2002. p.15.

KOCAEFE, D.; PONCSÁK, S.; BOLUK, Y. Effect of thermal treatment on the chemical composition and mechanical properties of birch and aspen. **BioResources**, Raleigh, v. 3, n. 2, p. 517-537, 2008.

KOCAEFE, D.; PONCSÁK, S.; TANG, J.; BOUAZARA, M. Effect of heat treatment on the mechanical properties of North American jack pine: thermogravimetric study. **Journal of Materials Science**, Berlin, v. 45, n. 3, p. 681-687, 2010.

LENGOWSKI, E. C. **Efeito da termorretificação nas propriedades anatômicas, físico-mecânicas e químicas das madeiras de *Pinus taeda*, *Eucalyptus grandis* e *Tectona grandis***. 103 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Industrial Madeireira) – Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

LEKOUNOUGOU, S.; PÉTRISSANS, M.; JACQUOT, J. P.; GELHAYE, E.; GÉRARDIN, P. Effect of heat treatment on extracellular enzymatic activities involved in beech wood degradation. **Wood Science and Technology**, Berlin, v. 43, n. 3-4; p. 331-341, 2009.

LEONELLO, E. C.; LARA PALMA, H. A.; BALLARIN, A. W. Delimitação da madeira juvenil e adulta de *Eucalyptus grandis* em São Paulo, Brasil. **Revista Forestal Venezolana**, Mérida, v. 52, n. 1, p. 93-98, 2008.

LOPES, J. de O. **Colorimetria da madeira termorretificada de *Eucalyptus grandis* Hill ex. Maiden**. 28 f. Monografia (Graduação em Engenharia Florestal) – Instituto de Florestas, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2010.

MBURU, F.; DUMARÇAY, S.; HUBER, F.; PÉTRISSANS, M.; GÉRARDIN, P. Evaluation of thermally modified *Grevillea robusta* heartwood as an alternative to shortage of wood resource in Kenya: characterization of physicochemical properties

and improvement of bio-resistance. **Bioresource Technology**, Amsterdam, v. 98, n. 18, p. 3478-3486, 2007.

MENDES, M. G.; GOMES, P. A.; OLIVEIRA, J. B. Propriedades e controle da qualidade do carvão vegetal. In: PENEDO, W.R. (Org.). **Produção e Utilização de Carvão Vegetal**. Belo Horizonte: CETEC, 1982. p.76-89.

MENZ HOLZ. **Catálogo**. Disponível em: <<http://www.menz-holz.de/de/flash/catalog/oht/#/0>>. Acesso em: 17/7/2012.

MILITZ, H., TJEERDSMA, B. Heat treatment of wood by the PLATO-process. In: COST ACTION E 22, 2001, Antibes. **Proceedings of special seminar "Review on heat treatments of wood"**. Hamburg: The Federal Research Centre for Forestry and Forest Products Information and Documentation, 2001. p. 27-37.

MIRANDA, A. P. **Efeito do termotratamento em propriedades físicas e mecânicas da madeira de *Tectona grandis* L. f. sob variação de temperaturas**. 69 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Florestal) – Faculdade de Jaguariaíva, Jaguariaíva, 2010.

MODES, K. S. **Efeito da retificação térmica nas propriedades físico-mecânicas e biológicas das madeiras de *Pinus taeda* e *Eucalyptus grandis***. 99 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) – Departamento de Ciências Florestais, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2010.

NGUILA-INARI, G. **Contribution à la compréhension des modification moléculaires et macromoléculaires intervenant lors du traitement thermique du bois – effect sur la réactivité chimique et sur la durabilité du matériau**. 113 f. Tese (Doutorado em Ciência da Madeira) – Ecole Doctorale Sciences et Ingénierie des Ressources Procédés et Environnement, Université Henri Poincaré, Nancy, 2008.

NUNES, C. S. **Estabilidade dimensional e modificações químicas da madeira termorretificada de *Corymbia citriodora* (Hook.) K.D.Hill & L.A.S. Johnson**. 32 f. Monografia (Graduação em Engenharia Florestal) – Instituto de Florestas, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2009.

OLIVEIRA, R. M. de. **Utilização de técnicas de caracterização de superfícies de madeiras tratadas termicamente**. 123 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS PARA A AGRICULTURA E A ALIMENTAÇÃO (FAO). **NIMF N° 15: Directrices para reglamentar el embalaje de mader a utilizado en el comercio internacional**. Roma, 2002.

PESSOA, A. M. das C. **Termorretificação da madeira de *Eucalyptus grandis* Hill ex. Maiden (Myrtaceae) submetida ao cupim de madeira seca *Cryptotermes brevis* (WALKER, 1983) (ISOPTERA: KALOTERMITIDAE) para teste de resistência**. 39 f. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2002.

PERDURE. Disponível em: <<http://www.perdure.com/PerdurePortal/DesktopDefault.aspx?tabindex=0&tabid=24>> . Acesso em: 22/5/2011.

PINCELLI, A. L. P. S. M. **Efeito da termorreificação no envernizamento, colagem e cor da madeira de *Eucalyptus saligna* e *Pinus caribaea* var. *hondurensis***. 115 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Madeiras–Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, (Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1999.

PINHEIRO, P. C. C.; SAMPAIO, R. S.; REZENDE, M. E. A. **A produção de carvão vegetal: teoria e prática**. 2. ed. Belo Horizonte, 2008.

PLATOWOOD. Disponível em: <<http://www.platowood.nl/languages/english>>. Acesso em: 4/11/2011.

PONCSÁK, S.; KOCAEFE, D.; BOUAZARA, M.; PICHETTE, A. Effect of high temperature treatment on the mechanical properties of birch (*Betula papyrifera*). **Wood Science and Technology**, Berlin, v. 40, n. 8, p. 647-663, 2006.

POUBEL, D. da S. **Efeito da termorreificação nas propriedades tecnológicas da madeira normal e de compressão de *Pinus caribaea* Morelet**. 40 f. Monografia (Graduação em Engenharia Florestal) – Instituto de Florestas, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2011.

QUIRINO, W. F. **Preservação de estacas e mourões de cerca por retificação térmica e impregnação de pirolenhosos e alcatrões**. Brasília, 1997. Relatório final de projeto de pesquisa, LPF/IBAMA-PNUD/FAO-UnB.

QUIRINO, W. F.; VALE, A. T. Retificação térmica de *Eucalyptus grandis*. **Floresta**, Curitiba, Edição Especial, p. 60-66, 2002.

RAMOS, L. M. A. **Características anatômicas do lenho juvenil e adulto da madeira de *Eucalyptus grandis* Hill Ex Maiden**. 18 f. Monografia (Graduação em Engenharia Florestal) – Instituto de Florestas, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2011.

RAPP, A. O.; SAILER, M. Oil heat treatment of wood in Germany – State of the art. In: COST ACTION E22: Environmental Optimisation of Wood Protection, 2001, Antibes. **Proceedings of special seminar “Review on heat treatments of wood”**. Hamburg: The Federal Research Centre for Forestry and Forest Products Information and Documentation, 2001. p .47-64.

RETIFICAR. In: FERREIRA, A.B. de H. **Miniaurélio Eletrônico, versão 5.12**. Curitiba: Positivo, 2008. 1 CD-ROM.

RETIWOOD. Disponível em: <<http://www.retiwood.com>>. Acesso em: 17/5/ 2011.

RILLING, E.A.G. **Madeira modificada com calor: TMT – Thermally modified timber**. Ponta Grossa, 2010. Informativo Técnico TWBrazil.

SKAAR, C. **Water in wood**. Syracuse: Syracuse University Press, 1972.

SP LABOR EQUIPAMENTOS PARA LABORATÓRIOS. **Catálogo**. Disponível em: <<http://www.splabor.com.br/equipamento-laboratorio.html>>. Acesso em: 16/7/2012.

STAMM, A. J.; BURR, H. K.; KLINE, A. A. Staybwood...heat-stabilized wood. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, Washington, v. 38, n. 6, p. 630-634, 1946.

STAMM, A. J. Thermal degradation of wood and cellulose. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, Washington, v. 48, n.3, p. 413-417, 1956.

STAMM, A. J. **Wood and cellulose science**. New York: The Ronald Press, 1964.

SYRJÄNEN, T. Production and classification of heat treated wood in Finland. In: COST ACTION E22: Environmental Optimisation of Wood Protection, 2001, Antibes. **Proceedings of special seminar "Review on heat treatments of wood"**. Hamburg: The Federal Research Centre for Forestry and Forest Products Information and Documentation, 2001. p. 11-19.

TSOUMIS, G. T. **Science and technology of wood**: structure, properties, utilization. New York: Chapman & Hall, 1991.

VERNOIS, M. Heat treatment of wood in France – state of the art. In: COST ACTION E22: Environmental Optimisation of Wood Protection, 2001, Antibes. **Proceedings of special seminar "Review on heat treatments of wood"**. Hamburg: The Federal Research Centre for Forestry and Forest Products Information and Documentation, 2001. p. 39-46.

VIDAURRE, G. B.; LOMBARDI, L. R.; OLIVEIRA, J. T. da S.; ARANTES, M. D. C. Lenho juvenil e adulto e as propriedades da madeira. **Floresta e Ambiente**, Seropédica, v. 18, n. 4, p. 469-480, 2011.

VITAL, B. R., DELLA LUCIA, R. M. Efeito do aquecimento na estabilidade dimensional e na higroscopicidade da madeira. **Revista Árvore**, Viçosa, MG, v. 6, n. 2, p. 150-161, 1982.

VITAL, B. R., DELLA LUCIA, R. M., EUCLIDES, R. F. Efeito do aquecimento em algumas propriedades da madeira de *Eucalyptus saligna*. **Revista Árvore**, Viçosa, MG, v. 7, n. 2, p. 136-146, 1983.

VTT TECHNICAL RESEARCH CENTRE OF FINLAND. Disponível em: <<http://www.vtt.com>>. Acesso em: 16/5/2011.

XIE, Y; LIU, Y; SUN, Y. Heat treated wood and its development. **Journal of Forestry Research**, Berlin, v. 13, n. 3, p. 224-230. 2002.

Capítulo 2 – Anatomia e química da madeira de *Eucalyptus grandis* modificada termicamente pelo processo VAP HolzSysteme®

RESUMO

O estudo da anatomia e da química da madeira constitui-se a base para a compreensão do comportamento tecnológico deste material. No caso da madeira modificada termicamente, poucas pesquisas têm sido realizadas a respeito das alterações na estrutura anatômica, por outro lado, o mesmo não é válido para a composição química. Isto ocorre porque, apesar de o processo ser de natureza física, a principal causa atribuída, até o presente, pelo aumento da estabilidade dimensional e resistência à biodeterioração da madeira é a alteração da constituição química da parede celular. O objetivo deste capítulo foi analisar o efeito da modificação térmica do processo VAP HolzSysteme® na estrutura anatômica e na composição química da madeira de *Eucalyptus grandis*. A análise anatômica foi realizada em termos qualitativos com a obtenção de imagens em microscopia eletrônica de varredura (MEV), e em termos quantitativos com base na mensuração das fibras, vasos e raios utilizando-se técnicas de microscopia óptica. A análise química foi realizada valendo-se dos ensaios clássicos normatizados pela *Technical Association of the Pulp and Paper industry* (TAPPI), em que foram analisados os teores de lignina insolúvel e cinzas, além das solubilidades em água fria, água quente, etanol:tolueno e NaOH a 1%. O teor de holocelulose foi determinado por diferença, em que holocelulose (%) = 100 - (lignina insolúvel + extrativos totais + cinzas). A análise qualitativa utilizando MEV indicou que não houve alterações significativas na estrutura dos tecidos parenquimático e prosenquimático, e mesmo as tiloses permaneceram nos vasos da madeira modificada termicamente à maior temperatura (180°C). Quantitativamente, não foram observadas alterações nas dimensões das fibras, diâmetro dos vasos e altura dos raios. É possível que haja efeito da modificação térmica na largura dos raios, porém para a validação dessa hipótese é necessária a realização de pesquisas futuras, com metodologia aperfeiçoada. A modificação térmica reduziu significativamente o teor de holocelulose até a temperatura de 160°C, mantendo-se estável a 180°C, enquanto para a lignina insolúvel, houve aumento significativo do teor aparente apenas no tratamento a 180°C. O teor de extrativos totais aumentou nas temperaturas de 160 e 180°C, em relação à madeira original, porém, o teor observado no tratamento 180°C decresceu em relação ao 160°C, causado por volatilização. O mesmo comportamento foi observado nas extrações com água fria, água quente e etanol:tolueno. A degradação térmica das hemiceluloses, que se transformaram em novos compostos, foi a principal responsável pelo aumento no teor de extrativos nesses tratamentos. A solubilidade em NaOH a 1% aumentou até a temperatura de 160°C, indicando que o tratamento 180°C não foi suficiente para promover o aumento da degradação das hemiceluloses e, tampouco, a degradação da celulose a essas temperaturas. Não houve efeito significativo do processo na alteração do teor de cinzas da madeira.

Palavras-chave: Microscopia óptica. Microscopia eletrônica de varredura. Análises químicas.

Chapter 2 – Anatomy and chemistry of thermally modified *Eucalyptus grandis* wood by the VAP HolzSysteme® process

ABSTRACT

The study of wood anatomy and chemistry constitutes the basis for understanding the technological behavior of this material. In the case of thermally modified wood, few researches have been done about changes in anatomical structure; on the other hand, the same is not valid for chemical composition. That is because, despite the physical nature of the process, the principal cause attributed to the improvements in dimensional stability and resistance to biodeterioration, until now, is the modification of cell wall chemical composition. The aim of this chapter was to analyze the effect of VAP HolzSysteme® process of thermal modification on the anatomical structure and chemical composition of *Eucalyptus grandis* wood. The anatomical study was conducted on a qualitative way from scanning electron microscopy (SEM) images, and on a quantitative way from the measuring of fibers, vessels and rays from optic microscopy images. Chemical analysis were performed according to classical Technical Association of the Pulp and Paper Industry (TAPPI) methods, in which there were analyzed insoluble lignin and ash contents, solubilities in cold water, hot water, ethanol:toluene and NaOH (1%). Holocelulose was obtained by mass difference and then, holocelulose (%) = $100 - (\text{insoluble lignin} + \text{total extractives} + \text{ash})$. The SEM analysis showed that there were not significant changes on the parenchymatous and prosenchymatous structure of wood tissues, and even tyloses stood in the vessels of thermally modified wood at the highest temperature (180°C). Qualitatively, there were not noticed changes on the dimensions of fibers, vessels diameter and rays high. It is possible to exist effect of the thermal modification on rays width, but further research will be necessary to validate this hypothesis, with improved methodology. Thermal modification caused significant reduction on hemicelluloses content until 160°C, and stood stable until 180°C, while for insoluble lignin, there was a significant increase only at 180°C. Total content of extractives increased at 160 and 180°C, in relation to original wood, but decreased from 180 to 160°C, due to volatilization. The same behavior was noted for extractives content in cold water, hot water and ethanol:toluene. Thermal degradation of hemicelluloses was the principal cause to the significant increase in extractives content, due to the formation of new compounds. Solubility in NaOH (1%) increased significantly until 160°C and stood stable until 180°C, meaning that the treatment at 180°C was not able to increase hemicelluloses degradation level and, neither, cellulose degradation at those temperatures. Thermal modification had no effect on ash content of wood.

Key words: Optical microscopy. Scanning electron microscopy. Chemical analysis.

1 INTRODUÇÃO

A anatomia e a química da madeira são ciências fundamentais para a compreensão deste material. A união desses conhecimentos permite a melhor interpretação do comportamento tecnológico da madeira.

A madeira é um material heterogêneo e esta característica está relacionada com a sua formação, porque é oriunda de um ser vivo. A heterogeneidade da madeira é representada pelos diversos elementos químicos que a formam e, estes, ao se agruparem, resultam em substâncias orgânicas e inorgânicas, dando origem aos componentes estruturais da madeira e aos extrativos.

A diversidade de tipos celulares e sua distribuição e proporção no lenho também respondem em grande parte pela heterogeneidade da madeira, sobretudo aquela de angiospermas eudicotiledôneas (folhosas), que possuem maior diversidade de tipos celulares do que as gimnospermas (coníferas). Esses elementos celulares são representados, em folhosas, por fibras, elementos de vaso, parênquima radial e longitudinal, com suas diversas modificações morfológicas específicas.

As paredes celulares da madeira possuem celulose, hemiceluloses e lignina como componentes estruturais, que são biopolímeros e representam quase que a totalidade de sua composição. Na verdade, a origem e composição orgânica complexa dos três principais elementos estruturais da madeira não permite uma simples identificação molecular, à semelhança do que ocorre com substâncias mais simples.

Apesar de, genericamente, a parede celular ser composta estruturalmente apenas pelos três polímeros mencionados, isto pode levar a interpretação errônea de um material simples. No entanto, ao aprofundar-se o estudo sobre estes grandes complexos orgânicos, compreende-se que não se tratam de elementos simples, mas de compostos de complexidade tal que ainda não são completamente compreendidos pela ciência.

A complexidade da química da madeira torna-se maior ao se considerar o grupo dos extrativos. Estes, não desempenham função estrutural na parede celular, porém possuem papel fundamental no metabolismo secundário, desenvolvimento e proteção vegetal, influenciando em diversas propriedades da madeira. Os extrativos da madeira são comumente divididos em dois grupos, orgânicos e inorgânicos, em que os primeiros ainda possuem grande diversidade de substâncias, tais como açúcares, gorduras, terpenos, esteróides, resinas e substâncias fenólicas.

Neste capítulo buscou-se realizar um estudo preliminar da anatomia da madeira de *Eucalyptus grandis* modificada termicamente, com enfoque principal em alguns aspectos quantitativos de fibras, vasos e raios, em Microscopia Óptica; e aspectos qualitativos em Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Esse estudo foi motivado porque na literatura são poucas as pesquisas sobre anatomia de madeira modificada termicamente, buscando-se contribuir com informações científicas sobre o mesmo.

Além da anatomia, foi abordada a química da madeira modificada termicamente, valendo-se dos métodos analíticos clássicos preconizados pela *Technical Association of Pulp and Paper Industry* (TAPPI). Apesar desse tema ser vastamente mencionado na literatura, o estudo do mesmo foi considerado necessário, porque tomando-se por base as modificações químicas torna-se mais fácil a compreensão do comportamento das propriedades físicas e mecânicas, além da resistência à biodeterioração da madeira. Dessa forma, este capítulo serviu também de preparação para os posteriores.

Além do exposto anteriormente sobre a química da madeira modificada termicamente, foi desejável obter este conhecimento para a madeira de *Eucalyptus grandis*, porque é uma espécie pouco estudada internacionalmente no tema modificação térmica. Também, porque o processo estudado (VAP HolzSysteme®) é inédito, e foi importante saber se o comportamento da modificação química ocorrida na madeira foi similar ao dos demais processos.

2 OBJETIVOS

O objetivo deste capítulo foi estudar o efeito da modificação térmica do processo VAP HolzSysteme® na estrutura anatômica e na composição química da madeira de *Eucalyptus grandis*.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Prover uma breve descrição da anatomia da madeira.
- Realizar um estudo preliminar sobre a ocorrência de alterações quantitativas nas dimensões das fibras, vasos e raios, com Microscopia Óptica.
- Observar qualitativamente alterações na estrutura anatômica decorrentes da modificação térmica, com Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).
- Verificar a ocorrência de alterações nos teores de holocelulose, lignina insolúvel, extrativos totais e cinzas, além das diferentes solubilidades em água fria, água quente, etanol:tolueno e NaOH a 1%.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 ORIGEM E SILVICULTURA DO *Eucalyptus grandis*

A indústria de base florestal brasileira trabalha com dois grupos principais de espécies plantadas, a saber, *Eucalyptus* spp. e *Pinus* spp. De acordo com dados da Associação Brasileira de Produtores de Florestas Plantadas (ABRAF, 2012), o Brasil atingiu em 2011 a marca de 4.873.952 hectares de florestas de eucalipto e 1.641.892 hectares de florestas de pinus, totalizando 6.515.844 hectares de florestas plantadas destes gêneros.

Além dessas, ainda existem outras espécies que têm sido implantadas silviculturalmente no Brasil, a saber, por ordem de importância: seringueira (*Hevea brasiliensis*), acácia (*Acacia mearnsii* e *Acacia mangium*), paricá (*Schizolobium amazonicum*), teca (*Tectona grandis*), pinheiro-do-paraná (*Araucaria angustifolia*) e álamo (*Populus* spp.). A soma da área plantada dessas espécies em 2011 resultou em um total de 481.026 hectares (ABRAF, 2012).

Em suma, dentre as espécies implantadas na silvicultura nacional, as do gênero *Eucalyptus* são as mais importantes e que possuem a maior diversidade de aplicações industriais, o que tem impulsionado um aumento da sua área plantada. De acordo com a ABRAF (2012), a área plantada de eucalipto cresceu em média 6,2% no período 2005-2011, representando um acréscimo real de 40,7%. Já o pinus, segunda essência mais importante, vem decrescendo em área plantada desde 2007, representando -10,3% no mesmo período.

O cenário aponta para a utilização cada vez maior na indústria brasileira das espécies de eucalipto, consolidando-as definitivamente em detrimento do pinus. Este resultado é fruto de pesquisa intensiva em todos os níveis do processo produtivo, desde a clonagem, hibridização e seleção de melhores materiais genéticos até o produto final. A pesquisa sobre a modificação térmica da madeira de eucalipto poderá aumentar a gama de aplicações desta essência, criando um novo mercado de produtos florestais.

O gênero *Eucalyptus* pertence à família Myrtaceae e é quase inteiramente australiano, com apenas algumas espécies não endêmicas: *Eucalyptus urophylla*, no Timor e algumas ilhas adjacentes da Indonésia e; *Eucalyptus deglupta*, na Papua Nova Guiné, algumas ilhas da Indonésia e nas Filipinas. De uma maneira geral, a ocorrência do gênero encontra-se na faixa de latitude entre 9°N e 44°S (ELDRIDGE *et al.*, 1994).

O *Eucalyptus grandis*, de nome vernáculo original *rose gum* ou *flooded gum*, tem sua distribuição natural na costa leste da Austrália, não se distanciando mais de 100 km do litoral, entre as latitudes 16°S (*Windsor Tableland*) e 32°52'S em *New South Wales* (ELDRIDGE *et al.*, 1994).

A vegetação australiana é caracterizada pela diferenciação que decorre das mudanças edafoclimáticas ocorridas em curta distância, em razão do afastamento da costa e pela altitude. Na flora do país destaca-se a ocorrência de *Eucalyptus grandis*, que tanto ao sul de *Queensland* quanto na região de *Coffee's Harbour*, no estado de *New South Wales*, se adapta em altitudes que variam do nível do mar a até 600 m. A espécie ocorre tanto em zonas quentes quanto em regiões que chegam a registrar 60 geadas por ano, demonstrando a tolerância da mesma (IPEF, 2011).

De acordo com dados da Associação Brasileira de Celulose e Papel (BRACELPA, 2007), o *Eucalyptus grandis* é a espécie “pura” mais reflorestada pelas suas empresas associadas (papel e celulose), representando cerca de 15% da área plantada, abaixo apenas dos híbridos, que somam 45%.

A madeira de eucalipto também é bastante utilizada na produção de polpa de celulose e papel na Espanha, Portugal e outros países do sul e oeste da Europa. Dentre as espécies de eucalipto cultivadas no Brasil, destacam-se *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus saligna* e *Eucalyptus urophylla*. A espécie *Eucalyptus grandis* é a principal fonte de matéria-prima para a indústria brasileira, e é amplamente cultivada em todo o mundo, tendo em vista sua versatilidade de aplicações (BARBOSA *et al.*, 2005).

Como as empresas produtoras de celulose e papel encontram-se entre as maiores detentoras de florestas de eucalipto no Brasil, as espécies relatadas

anteriormente podem ser consideradas representativas da área total brasileira. Isto leva tais espécies a serem amplamente estudadas em seus aspectos silvicultural e tecnológico, sobretudo o *Eucalyptus grandis*, dada a sua representatividade entre as demais espécies.

3.2 ANATOMIA DA MADEIRA

A anatomia (do grego *anatomé*: incisão, dissecação, com o sufixo latino *ia*) da madeira é o estudo dos diversos tipos de células que constituem o lenho (xilema secundário), suas funções, organização e peculiaridades estruturais (BURGER; RICHTER, 1991).

A madeira na árvore viva desempenha as funções de condução, sustentação e armazenamento de substâncias nutritivas. As células que desempenham as funções de condução e sustentação são inativas fisiologicamente, possuindo um período de vida entre 14 e 21 dias, enquanto as células de armazenamento possuem ciclo mais longo, de até muitos anos (THOMAS, 1991).

Por causa da estreita relação entre forma e função, o conhecimento das funções da madeira depende do estudo de sua anatomia (THOMAS, 1991). Além deste, outro importante objetivo do estudo da anatomia da madeira é a identificação de espécies (BURGER; RICHTER, 1991).

3.2.1 Anatomia da madeira de *Eucalyptus grandis*

Neste estudo trabalhou-se com *Eucalyptus grandis*, uma espécie pertencente ao grupo das angiospermas eudicotiledôneas, conhecidas comumente como folhosas. A anatomia de folhosas é mais complexa que das coníferas, pois aquelas não somente possuem mais tipos celulares, como também apresentam considerável variação em forma, tamanho e arranjo dessas células (THOMAS, 1991).

O lenho de folhosas é composto longitudinalmente por elementos de vaso, fibras (fibrotraqueídeos e fibras libriformes), traqueídeos (vasculares e vasicêntricos) e parênquima (longitudinal e radial) (CORE *et al.*, 1979; THOMAS, 1991).

A madeira de *Eucalyptus grandis* possui cerne e alburno distintos pela cor, cerne castanho-rosado-claro, alburno bege-rosado, pouco brilho, odor e gosto imperceptíveis, densidade baixa, macia ao corte, grã direita a inclinada, textura fina a média. A descrição anatômica macroscópica revela camadas de crescimento distintas, demarcadas por zonas fibrosas tangenciais mais escuras; parênquima longitudinal indistinto (mesmo sob lente), paratraqueal vasicêntrico e escasso; raios visíveis apenas sob lente, finos; vasos visíveis a olho nu, pequenos a médios, poucos, porosidade difusa, arranjo diagonal, solitários, obstruídos por tilos (ALFONSO, 1987; SILVA, J.R.M., 2002; ALZATE, 2004).

A porosidade é medida pela frequência de vasos, ou seja, a quantidade destas células por milímetro quadrado. A amplitude da frequência de vasos para a madeira de *Eucalyptus grandis* entre 20 e 14 anos foi de 6,42 a 18,12.mm⁻², respectivamente (SILVA, J. de C., 2002). Em outros estudos foram obtidas amplitudes diferentes, entre 4 e 25.mm⁻² (SILVA, J.R.M. da, 2002) e entre 9 e 14.mm⁻² (ALZATE, 2004).

A amplitude observada dos diâmetros de vaso da madeira de *Eucalyptus grandis* foi entre 88 e 164 µm, classificando-os qualitativamente em pequenos a médios. O comprimento dos elementos de vaso variou entre 374 e 984 µm (curtos a muito longos (ALFONSO, 1987). A amplitude do diâmetro de vasos, em outra situação foi de 76,8 µm (10 anos de idade, posição mais próxima da medula) a 162,3 µm (20 anos de idade, posição mais próxima da casca) (SILVA, J. de C., 2002).

Um estudo da anatomia da madeira de *Eucalyptus grandis* aos 24 anos revelou grande amplitude de diâmetro de vasos entre 20 e 230 µm (SILVA, J.R.M. da, 2002). Menor amplitude foi obtida na análise de cinco clones aos oito anos de idade, entre 61 a 139 µm, enquanto o comprimento dos elementos de vaso variou entre 242 e 510 µm, com média de 337 µm (ALZATE, 2004).

As placas de perfuração da madeira de *Eucalyptus grandis* são do tipo simples, consistindo em uma abertura larga e simples (ALFONSO, 1987; THOMAS,

1991; SILVA, J. de C., 2002; SILVA, J.R.M. da, 2002; ALZATE, 2004). As pontoações intervasculares possuem diâmetro de 5 a 9 μm (pequenas a médias), radio-vasculares pequenas (5-8 μm), simples, eventualmente com aréolas incompletas (ALFONSO, 1987).

Em outro estudo, as pontoações da madeira de *Eucalyptus grandis* foram caracterizadas como intervasculares indistintas, raio-vasculares areoladas, alternas, arredondadas, abundantes, com diâmetro tangencial entre 4,46 e 6,25 μm ; parênquimo-vasculares alternas, circulares a ovaladas, abundantes, diâmetro tangencial entre 5,15 e 6,27 μm (ALZATE, 2004).

Conforme a literatura consultada, a presença de tiloses é característica na madeira de *Eucalyptus grandis* (ALFONSO, 1987; SILVA, J. de C., 2002; SILVA, J.R.M. da, 2002; ALZATE, 2004), o que reduz consideravelmente a permeabilidade da madeira desta espécie.

A madeira de *Eucalyptus grandis* possui fibras libríformes com pontoações muito pequenas, fibras septadas, fibrotraqueídeos presentes (com pontoações areoladas, grandes), curtas a longas, e espessura da parede delgada, com média de 5,70 μm (ALZATE, 2004).

Dentre a literatura consultada (SILVA, J. de C., 2002; SILVA, J.R.M. da, 2002; ALZATE, 2004), as maiores amplitudes (e que contém as dos demais autores) de comprimento, largura, diâmetro de lume e espessura da parede de fibras foram relatadas por Silva, J.R.M. da (2002), com 500 a 1650 μm , 10 a 45 μm , 3 a 25 μm e 1 a 10 μm , respectivamente.

Conforme a literatura, o *Eucalyptus grandis* possui parênquima longitudinal não distinto, mesmo sob lente (10x) (SILVA, J. de C., 2002; ALZATE, 2004), paratraqueal vasicêntrico e paratraqueal escasso (SILVA, J. de C., 2002; SILVA, J.R.M. da, 2002; ALZATE, 2004), com duas a quatro células de largura, formando confluências curtas e oblíquas; seriado com duas a seis células por série (SILVA, J.R.M. da, 2002), também difuso (SILVA, J. de C., 2002).

Os raios de *Eucalyptus grandis* são visíveis sob lente (10x); homogêneos e raramente heterogêneos; predominantemente unisseriados (eventualmente bisseriados e trisseriados); homocelulares, procumbentes, muito a extremamente

finos, com largura de 3 a 33 μm , e altura de 33 a 633 μm ; composto por 2 a 36 células de altura, pouco a muito numerosos, com 5 a 19 raios. mm^{-1} ; contendo substância tanífera (ALFONSO, 1987; SILVA, J.R.M. da, 2002; ALZATE, 2004).

3.2.2 Variação longitudinal e radial das dimensões dos elementos anatômicos da madeira

O comprimento dos traqueídeos de coníferas e fibras de folhosas, amostrados ao longo do tronco, geralmente aumenta do nível do solo até um ponto próximo à base da copa e, então, decresce até o topo da árvore (PANSIN; DE ZEEUW, 1980).

Conforme dados de Bisset e Dadswell (1949)¹², a variação do comprimento das fibras de *Eucalyptus regnans* é maior na direção radial do que na direção longitudinal. O comprimento das fibras mais próximas à casca é o dobro daquelas da medula, tomando-se como base o quinquagésimo incremento anual. Tomando-se a mesma base, o comprimento máximo atingido pelas fibras no sentido longitudinal é 1,7 vezes maior do que o comprimento mínimo. A máxima variação no comprimento das fibras de *Eucalyptus regnans* da base até a altura de 330 cm é menor do que 50 μm (PANSIN; DE ZEEUW, 1980).

Em geral, o máximo comprimento de fibras e traqueídeos longitudinais é atingido na porção mais externa do tronco, entre 1/3 e 1/2 da altura total das árvores (PANSIN; DE ZEEUW, 1980).

Foi estudada a variação radial e longitudinal dos elementos anatômicos da madeira de *Terminalia ivorensis* aos 35 anos de idade. No sentido radial do caule algumas dimensões de elementos de vaso, fibras e raios apresentaram tendências e variações definidas e significativas, enquanto na direção longitudinal todas as variáveis analisadas não diferiram estatisticamente. Foram amostradas três árvores, e para o estudo longitudinal foram tomados discos a 1,3, 11,3 e 21,3 m do solo; ou seja, não foi observada diferença significativa nas dimensões celulares entre amostras distantes longitudinalmente 20 metros (URBINATTI *et al.*, 2003).

¹² BISSET, J.W.; DADSWELL, H.E. **Australian Forestry**, Canberra, n.13. v. 2, p. 86-96, 1949.

Foi investigada a variação radial e longitudinal dos elementos anatômicos da madeira de *Eucalyptus grandis* aos sete anos de idade. A amostragem longitudinal foi feita com discos da base, 25, 50, 75 e 100% da altura comercial das árvores. Não houve diferença significativa nas dimensões das fibras (comprimento, diâmetro tangencial, diâmetro de lume e espessura de parede) entre a base e 50% da altura comercial. Para as dimensões dos vasos (comprimento, diâmetro tangencial e frequência – vasos.mm⁻²), houve diferença significativa entre as médias obtidas na base e nas posições 25 e 50% da altura comercial; no entanto as médias entre estas duas últimas não foram estatisticamente diferentes. Para a altura dos raios, não houve diferença significativa entre as diferentes posições, no entanto, as médias da largura dos raios diferiram estatisticamente entre as posições, não apresentando um padrão claro de acréscimo ou decréscimo. As médias da base e 25% da altura comercial diferiram significativamente, obtendo-se maior média (13,63 µm) na base (ROCHA *et al.*, 2004).

Para o estudo da variação radial, Rocha *et al.* (2004) amostraram os discos na medula, posição intermediária do raio e próximo à casca. As dimensões das fibras (comprimento, diâmetro tangencial e de lume) apresentaram padrão crescente significativo da medula à casca. Porém, a espessura das paredes não diferiu estatisticamente na direção radial. O comprimento e o diâmetro tangencial dos vasos apresentaram o mesmo padrão das fibras, no entanto a frequência (vasos.mm⁻²) apresentou padrão decrescente significativo da medula para a casca. Semelhante à variação longitudinal, a altura dos raios não diferiu significativamente de acordo com a posição radial; no entanto, a largura dos raios foi maior na medula do que nas posições intermediária e mais próxima à casca, em que estas duas últimas não diferiram entre si.

Dentre outras propriedades, foi avaliada a variação radial (medula-casca) e longitudinal das dimensões das fibras (comprimento, largura, diâmetro do lume e espessura de parede) de sete árvores nativas de *Anadenanthera peregrina*. A metodologia proposta utilizou porções de madeira correspondentes a 3, 6 e 9 metros de altura das árvores, e de cada uma dessas porções utilizaram-se blocos a 0, 33, 66 e 100% na direção medula-casca. Não houve diferenças significativas entre as dimensões das fibras na direção longitudinal; porém, as médias diferiram

estatisticamente de acordo com a variação radial, exceto para a medida de largura das fibras (TEIXEIRA, 2008).

De uma maneira geral, são poucos os trabalhos sobre variação longitudinal de elementos anatômicos, mesmo para madeira de eucalipto (que possui elevado interesse industrial e científico) comparando-se com aqueles sobre variação radial. De acordo com a literatura, a variação radial é mais significativa do que a longitudinal, e essa peculiaridade da madeira possui grande importância, pois as variações anatômicas implicam em alterações nas demais propriedades.

A variação radial é mais significativa porque abrange uma série de tecidos diferentes, tais como medula, lenho inicial e tardio, alburno e cerne, além da distintiva transição entre lenho adulto e juvenil (PANSIN; DE ZEEUW, 1980).

3.2.3 Anatomia da madeira modificada termicamente

Ao analisar-se a literatura sobre a anatomia da madeira modificada termicamente, poucos trabalhos foram obtidos, ao contrário daqueles sobre as modificações químicas, mecânicas e físicas decorrentes do processo. Awoyemi e Jones (2011) comentam que, apesar da grande quantidade de trabalhos que vem sendo realizados há muito tempo sobre os efeitos da modificação térmica nas propriedades da madeira, pouco se conhece a respeito das mudanças anatômicas em várias espécies decorrentes do processo.

A ação da temperatura causa alterações na estrutura da madeira, em que, por exemplo, a movimentação dimensional é decorrente da contração e inchamento da parede celular. As paredes celulares da madeira modificada termicamente realizam contração adicional durante o processo, por causa dos espaços vazios deixados pelos constituintes após a perda de massa. Como estas são diferentes entre as camadas, bem como a madeira exibe anisotropia de contração, fissuras e compressões podem se originar nas paredes celulares (FENGEL; WEGENER, 1989).

As fissuras na parede celular decorrentes da modificação térmica ocorrem notadamente na região das quinas das células, entre as camadas S1 e S2, que são

as porções mais frágeis. Estes defeitos também são causados pelo amolecimento da parede celular causado pela temperatura, e não somente pela perda de massa, mesmo a 120°C (temperatura considerada baixa para processos de modificação térmica) (FENGEL; WEGENER, 1989).

Foram avaliadas as alterações nas dimensões de traqueídeos de *Pinus sylvestris* modificado termicamente com a obtenção de tempos de relaxação e coeficientes de difusão, utilizando técnicas de ressonância magnética nuclear em meio líquido. O diâmetro dos traqueídeos aumentou nos tratamentos a 180 e 230°C, e diminuiu na temperatura de 115°C. A alteração dos tempos de relaxação da madeira modificada termicamente, em relação ao controle, se deveu à remoção dos constituintes da parede celular, embora a natureza exata ainda não seja completamente compreendida (HIETALA *et al.*, 2002).

Ainda no mesmo trabalho, foi concluído que a modificação térmica causa o aumento do coeficiente de difusão longitudinal da madeira, provavelmente por causa da perda dos constituintes da parede celular. Porém, para o coeficiente longitudinal, o efeito do processo não alterou significativamente as dimensões celulares. A heterogeneidade é uma característica que dificulta afirmações conclusivas a respeito do efeito da modificação térmica nas dimensões dos elementos celulares da madeira, porque em uma mesma amostra as dimensões podem variar consideravelmente (HIETALA *et al.*, 2002). Para resolver este problema, seria necessário fazer as análises na mesma região das amostras, antes e depois da modificação, conforme realizado no trabalho de Mburu *et al.* (2007).

O efeito da modificação térmica na estrutura da parede celular de lenho juvenil de *Pinus sylvestris* foi estudado com técnicas de raios-X. A cristalinidade da madeira aumentou, por causa da degradação das hemiceluloses e lignina, elevando também a resistência da madeira a organismos xilófagos. Houve redução significativa do material amorfo na parede celular, tornando a mesma mais porosa, diminuindo a organização das microfibrilas, porém não alterando o ângulo microfibrilar. O aumento da porosidade da parede celular a tornou mais estável dimensionalmente (ANDERSSON *et al.*, 2005).

Foi discutido que a modificação térmica não alterou a estrutura anatômica da madeira em nível micrométrico, porém houve aumento na quantidade de rachaduras

na parede celular. As alterações nas propriedades da madeira (físicas, mecânicas e durabilidade natural) foram decorrentes, principalmente, da modificação da composição química da parede celular do que por alterações anatômicas (ANDERSSON *et al.*, 2005).

A análise microscópica da madeira de *Grevillea robusta* modificada termicamente a 250°C, por quatro horas, indicou que a estrutura anatômica foi pouco alterada pela ação do processo, em que vasos, fibras e parênquima (longitudinal e radial) mantiveram suas formas naturais. Originalmente, a madeira possuía extrativos depositados nos vasos, que foram eliminados após o processamento, e esta foi a principal modificação anatômica observada pelos autores (MBURU *et al.*, 2007).

De particular interesse a respeito do efeito da temperatura na anatomia da madeira encontram-se duas pesquisas (BOONSTRA *et al.* 2006a, 2006b), em que foi analisada a ação do processo Plato[®] em espécies de coníferas e folhosas. Em ambas as pesquisas não foi possível realizar as análises com a técnica de microscopia óptica, por causa de grande redução da qualidade visual, ocasionada por rachaduras, colapso e deformações das células. No entanto, foi possível analisar a anatomia das espécies com a técnica de microscopia eletrônica de varredura.

A modificação térmica causou alterações na estrutura anatômica da madeira, porém tais alterações foram estreitamente dependentes da espécie e das variáveis utilizados no processo. As alterações observadas foram decorrentes, sobretudo, dos defeitos de secagem ocorridos, tais como rachaduras radiais e colapso, causados pelos elevados esforços de secagem e a baixa resistência mecânica de algumas espécies (BOONSTRA *et al.* 2006a, 2006b).

Mesmo estruturas anatômicas frágeis, tais como a membrana da pontuação de células de parênquima radial (folhosas) e a membrana da pontuação areolada de traqueídeos (coníferas), não foram danificadas pela ação do processo com temperaturas entre 160 e 190°C (BOONSTRA *et al.*, 2006a, 2006b).

Em outro trabalho, em que a madeira de *Thuja plicata* foi modificada termicamente a 220°C por uma e duas horas, resultados diferentes foram atingidos. O processo causou a destruição das paredes dos traqueídeos e raios, além da

deaspiração das pontoações, em que este fenômeno também resultou em aumento do tamanho das pontoações, criando mais aberturas na madeira. Tais mudanças na anatomia indicam que o conhecimento consolidado da degradação química não é a única razão para as mudanças nas propriedades da madeira derivadas do processo de modificação térmica (AWOYEMI; JONES, 2011).

Um fenômeno foi observado na seção tangencial da madeira tratada de *Picea abies*, em que as paredes celulares dos traqueídeos foram quebradas em vários pontos, resultando em rupturas transversais, conforme a FIGURA 2.1. A ocorrência deste fenômeno está estreitamente relacionada com a ruptura abrupta da madeira em ensaios de flexão (BOONSTRA *et al.*, 2006a).

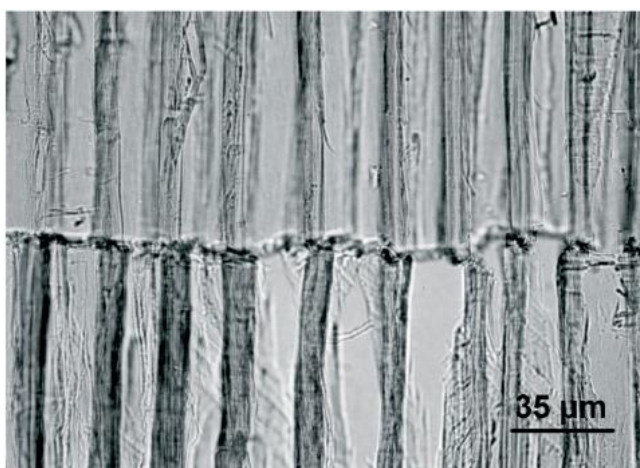


FIGURA 2.1 - FOTOMICROGRAFIA DA SEÇÃO TANGENCIAL DE TRAQUEÍDEOS LONGITUDINAIS DE *Picea abies*

FONTE: Boonstra *et al.* (2006a)

Boonstra *et al.* (2006b) também observaram o mesmo fenômeno em fibras de folhosas (*Populus* sp. e *Betula* sp.). Nestes casos, atribuiu-se o fenômeno à presença de lenho de reação e madeira juvenil. A madeira de reação possui contração longitudinal superior à normal e, também, células mais curtas, em que ambos os fatores podem ter contribuído para a ocorrência de rachaduras transversais nas fibras.

Boonstra *et al.* (2006b) observaram que células de parênquima radial de madeira original de *Fagus sylvatica* possuíam interior limpo e claro e, após a modificação térmica, o interior continha extrativos marrom-avermelhados. Estes

extrativos encontravam-se nas paredes celulares, bloqueando as pontoações e impedindo o transporte radial de ar e umidade, podendo causar colapso nas células.

A comparação de fotomicrografias de uma amostra de *Pinus* sp. aquecida a 25°C, e depois aquecida por 20 minutos em atmosfera com nitrogênio de 20 até 295°C, levaram à conclusão de que a estrutura celular praticamente não foi alterada, porém a resistência mecânica foi severamente reduzida por causa da degradação térmica do material (WINANDY; ROWELL, 1984).

A anatomia das madeiras de *Pinus taeda*, *Eucalyptus grandis* e *Tectona grandis* foi analisada qualitativamente, por microscopia eletrônica de varredura. As espécies foram processadas com o VAP HolzSysteme® a 160°C de temperatura final de ciclo, e foi concluído que não houve alterações na estrutura anatômica das madeiras. Houve incidência de defeitos, tais como rachaduras no tecido radial, que foram associados com a secagem e contração, e não com o processo em si. Em especial para o *Eucalyptus grandis*, as tiloses permaneceram nos vasos e não ocorreram alterações nas pontoações e, em *Tectona grandis*, observou-se a presença de caucho (extrativo) no interior dos vasos. Assim, a temperatura utilizada não foi suficiente para causar a remoção dessas substâncias das madeiras (LENGOWSKI, 2011).

Espera-se que não ocorram alterações na forma da parede celular decorrentes do processo de modificação térmica, além daquelas que tenham origem em defeitos e anormalidades da própria madeira (nós, colapso, lenho de reação, por exemplo). Esta hipótese é reforçada por trabalhos de identificação anatômica realizados com carvão.

Por exemplo, foi estudada a anatomia do carvão de dez espécies de folhosas do Cerrado paulista, que foram carbonizadas a 400°C por 40 minutos, ou seja, à temperatura superior às utilizadas em modificação térmica. A escolha das espécies foi por causa da elevada variabilidade de elementos anatômicos presentes, e que poderiam ser potencialmente afetados pela carbonização. Os caracteres anatômicos qualitativos foram mantidos nos carvões das dez espécies, tanto no que se refere à organização celular quanto ao formato e dimensão das fibras e células dos parênquimas longitudinal e radial (GONÇALVES, 2010).

3.3 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MADEIRA

A composição química elementar da madeira não difere significativamente entre espécies. Os principais elementos químicos presentes na madeira são carbono (C), hidrogênio (H) e oxigênio (O). Pequenas quantidades de nitrogênio (N) também estão presentes. De acordo com a análise química de várias espécies de folhosas e coníferas, a proporção dos elementos (em relação a massa seca) H, O, C e N é de 6, 44-45, 49-50 e 0,1-1%, respectivamente. Em adição a estes, pequenas quantidades de elementos minerais tais como cálcio (Ca), potássio (K) e magnésio (K) são encontrados nas cinzas da madeira, que usualmente encontram-se em teores de 0,2 a 1,0% da massa seca (TSOUMIS, 1991).

Os elementos orgânicos C, H e O se combinam para formar os principais constituintes da madeira: celulose, hemiceluloses e lignina. No QUADRO 2.1 encontram-se as composições da parede celular de coníferas e folhosas com base na massa seca.

CONSTITUINTE	CONÍFERAS (%)	FOLHOSAS (%)
Celulose	40-50	40-50
Hemiceluloses	20-30	25-40
Lignina	25-35	20-25
Extrativos	0-25	0-25

QUADRO 2.1 - COMPOSIÇÃO DA PAREDE CELULAR DA MADEIRA DE CONÍFERAS E FOLHOSAS (BASE MASSA SECA)

FONTE: Siau (1995)

3.3.1 Polímeros

Os principais componentes estruturais da parede celular são polímeros, pois são macromoléculas formadas pela repetição de unidades simples, chamadas monômeros. Na madeira, são representados pelos polissacarídeos e pela lignina.

3.3.1.1 Polissacarídeos

Aproximadamente 2/3 da madeira são compostos por polissacarídeos, representados pela celulose e pelas hemiceluloses. Porém, dentre o grupo presente na madeira, ainda encontram-se pequenas frações de substâncias pécticas (apenas na parede celular primária), xiloglucanas, amido e, em madeira de compressão (1→3)- β -D-glucana.

As substâncias pécticas formam um grupo heterogêneo, incluindo-se galactouronana (ácido péctico), ramnogalactouronana, arabinana e galactanas. De um modo geral, estes grupos minoritários ocorrem na parede primária da parede celular e na lamela média (SJÖSTRÖM; WESTERMARK, 1998).

Com a finalidade de diferenciação dos polissacarídeos da madeira, o termo holocelulose é comumente utilizado para descrever apenas a fração representada por celulose e hemiceluloses.

3.3.1.1.1 Celulose

Dentre os polissacarídeos, a celulose representa de 40 a 45% da massa seca da madeira, sendo o principal constituinte da parede celular. Sua estrutura química já foi elucidada em detalhes, porém seu estado supramolecular e suas propriedades poliméricas ainda não são completamente compreendidos (SJÖSTRÖM; WESTERMARK, 1998).

A celulose é um homopolímero linear composto por unidades de β -D-glicose ($C_6H_{12}O_6$), um monossacarídeo formado pela fotossíntese utilizando-se o dióxido de carbono atmosférico, unidos por ligações glicosídicas (TSOUMIS, 1991; SJÖSTRÖM; WESTERMARK, 1998).

A fórmula empírica da celulose é $(C_6H_{10}O_5)_n$, em que n é o grau de polimerização, representado pela repetição de unidades de β -D-glicose. A união de duas destas moléculas é acompanhada pela eliminação de uma molécula de água, e

a consequente rotação em 180° da molécula. O grau de polimerização da celulose em seu estado original é estimado entre 8.000-10.000 (TSOUMIS, 1991).

Por causa da forte tendência de formação de ligações de hidrogênio intermoleculares e intramoleculares, grupos de moléculas de celulose se agregam em microfibrilas, e destes agregados formam-se regiões mais ordenadas, chamadas cristalinas, ou menos ordenadas, chamadas amorfas (SJÖSTRÖM; WESTERMARK, 1998). A proporção de regiões amorfas e cristalinas varia consideravelmente de acordo com a origem (espécie, posição na árvore) da amostra de celulose (SJÖSTRÖM, 1993).

As microfibrilas posteriormente se agregam em fibrilas e finalmente formam as fibras de celulose. A rígida estrutura fibrilar criada pelas ligações de hidrogênio resulta nas típicas propriedades de materiais celulósicos, tais como elevada resistência à tração e insolubilidade na maioria dos solventes (SJÖSTRÖM; WESTERMARK, 1998).

De acordo com estudos mais antigos, em coníferas (com base em *Picea* spp. e *Pinus* spp.) a concentração de celulose é maior nas camadas S₁ e S₂ da parede celular, enquanto para folhosas (com base em *Betula* spp.) está na parte mais interna das camadas S₂ e S₃ (SJÖSTRÖM; WESTERMARK, 1998).

3.3.1.1.2 Hemiceluloses

As hemiceluloses são quimicamente relacionadas com a celulose, porque ambas são carboidratos. Inicialmente acreditava-se que eram intermediárias da biossíntese da celulose, porém, é conhecido que as hemiceluloses pertencem a um grupo de polissacarídeos heterogêneos que são formados em rotas biossintéticas diferentes daquelas da celulose. A separação entre celulose e hemiceluloses está embasada na solubilidade em hidróxido de sódio a 17,5%, em que o primeiro grupo é insolúvel, enquanto o segundo é solúvel (TSOUMIS, 1991; SJÖSTRÖM, 1993).

As hemiceluloses representam um grupo de heteropolissacarídeos dispostos em cadeia, tal qual a celulose, porém ramificados, que constituem de 20-30% da massa seca da madeira da maioria das espécies. Em sua condição original ou

nativa, as hemiceluloses são amorfas e possuem grau de polimerização médio da ordem de 200-300 (SJÖSTRÖM; WESTERMARK, 1998). Da mesma forma que a celulose, as hemiceluloses possuem função estrutural na parede celular (SJÖSTRÖM, 1993).

As hemiceluloses são relativamente fáceis de hidrolisar por ácidos em seus componentes monoméricos (SJÖSTRÖM, 1993). Os principais monômeros que constituem as hemiceluloses são D-glicose, D-manose, D-galactose, D-xilose, L-arabinose e L-ramnose (SJÖSTRÖM, 1993; SJÖSTRÖM; WESTERMARK, 1998).

A composição e estrutura das hemiceluloses de coníferas e folhosas são diferentes. Os monossacarídeos que formam as hemiceluloses na madeira são manose (hexose) e xilose (pentose), em que as coníferas apresentam o primeiro e as folhosas apresentam o segundo em maior concentração. Diferenças consideráveis também existem entre as hemiceluloses do tronco, galhos, raízes e casca (TSOUMIS, 1991; SJÖSTRÖM, 1993).

As hemiceluloses de folhosas são representadas majoritariamente por glucouranoxilana e glucomanana. Embora as hemiceluloses de diferentes espécies de folhosas difiram quantitativamente e qualitativamente umas das outras, o componente mais importante é a glucouranoxilana. Frequentemente, tanto em coníferas quanto em folhosas, as hemiceluloses compostas por monômeros de xilose são conhecidas simplesmente como xilanas. Dependendo da espécie de folhosas, o teor de xilanas varia entre 15-30% da massa seca da madeira (SJÖSTRÖM, 1993; SJÖSTRÖM; WESTERMARK, 1998).

A cadeia principal é formada por unidades de β -D-xilopiranosose unidas por ligações 1 \rightarrow 4 e a maior concentração de xilana encontra-se na camada S_1 e na porção mais externa da camada S_2 da parede celular. Além da xilana, as folhosas contêm de 2-5% da massa seca de glucomanana, que é composta de unidades de β -D-glucopiranosose e β -D-manopiranosose unidas por ligações 1 \rightarrow 4 (SJÖSTRÖM; WESTERMARK, 1998).

3.3.1.2 Lignina

A lignina é o componente da parede celular que diferencia a madeira dos demais materiais celulósicos produzidos na natureza. A lignina não é um carboidrato, sendo de natureza predominantemente aromática (TSOUMIS, 1991).

Ligninas são biopolímeros amorfos, compostos por unidades hidroxiladas de fenilpropano que são unidas notadamente por ligações éter (C-O-C), porém, também por ligações C-C, e ocorrem em plantas vasculares como um dos maiores componentes estruturais (BRUNOW *et al.*, 1998; SJÖSTRÖM; WESTERMARK, 1998). No entanto, muitos aspectos químicos da lignina ainda não são conhecidos, como por exemplo, o arranjo estrutural específico das ligninas localizadas nas diversas regiões do xilema da madeira (SJÖSTRÖM, 1993). Contudo, sabe-se que a lignina é depositada nas paredes celulares e na lamela média como uma substância incrustante, acompanhando a formação dos polissacarídeos, com a função de reforçar a estrutura celular (SJÖSTRÖM; WESTERMARK, 1998).

Na FIGURA 2.2 são apresentadas as principais unidades de fenilpropano que compõem a lignina, a saber, guaiacilpropano (1), siringilpropano (2) e p-hidroxifenilpropano (3).

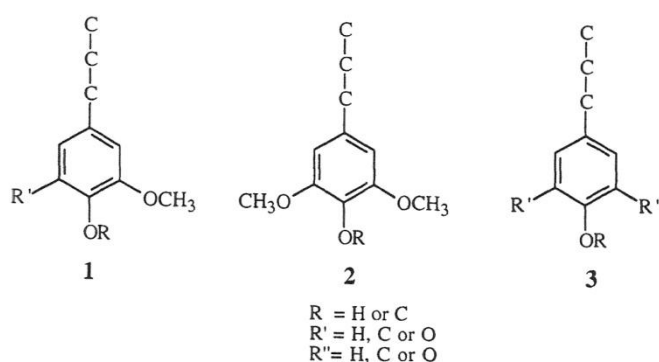


FIGURA 2.2 - PRINCIPAIS UNIDADES DE FENILPROPANO DA LIGNINA

FONTE: Brunow *et al.* (1998)

Além do álcool coniferílico, que é o principal precursor da lignina em gimnospermas, os álcoois sinapílico e p-cumarílico estão envolvidos na biossíntese das ligninas em angiospermas e gramíneas, respectivamente. Todos estes

precursores são derivados do álcool cinamílico e estão presentes nos tecidos do câmbio na forma de glucosídeos (SJÖSTRÖM, 1993).

A lignina apresenta espectro no ultravioleta típico de compostos aromáticos, o que facilita a sua determinação quantitativa. Vários grupos funcionais estão presentes tanto no anel aromático quanto na cadeia lateral de propano, afetando as propriedades e reatividade da lignina. Existem também ligações químicas entre a lignina e as hemiceluloses (SJÖSTRÖM; WESTERMARK, 1998).

O teor de lignina na madeira pode ser determinado gravimetricamente e varia entre 20-33% de acordo com a espécie e, especialmente, entre coníferas e folhosas. De acordo com o método clássico de Klason, uma amostra de madeira livre de extrativos é tratada inicialmente com uma solução concentrada de ácido sulfúrico (72%), que posteriormente é diluída e aquecida até ebulição. Assim, os polissacarídeos são hidrolisados e dissolvidos, enquanto a maior porção de lignina permanece na forma de resíduo sólido (SJÖSTRÖM; WESTERMARK, 1998).

Considerando-se que métodos completamente não destrutivos ainda não existem para o isolamento da lignina da madeira, ainda não existe um valor plenamente confiável para a massa molecular da lignina nativa (SJÖSTRÖM; WESTERMARK, 1998).

O comportamento da distribuição da lignina nos traqueídeos de coníferas e nas fibras de folhosas é o mesmo. A concentração mais elevada de lignina é observada na camada intercelular, formada pela lamela média e parede celular primária, especialmente nos cantos das células. Porém, por causa da espessura da camada S_2 , a maior porção global da lignina encontra-se na parede secundária, com cerca de 70-75% para coníferas e 80% para folhosas (SJÖSTRÖM; WESTERMARK, 1998).

3.3.2 Extrativos

O termo “extrativos” é utilizado para designar os componentes hidrofóbicos (lipofílicos) que são extraídos da madeira com solventes neutros. Em outras situações, é mais abrangente e também engloba as substâncias solúveis em água

(hidrofílicas), expandindo a classificação a todos os componentes da madeira à exceção de celulose, hemiceluloses e lignina (HOLMBOM, 1998). Porém, normalmente, a madeira contém pequenas concentrações de extrativos solúveis em água (SJÖSTRÖM, 1993).

Os extrativos não são componentes estruturais da parede celular e são representados quase que exclusivamente por substâncias extracelulares de baixo peso molecular e que raramente representam mais do que 10% da massa seca da madeira. Porém, em situações extremas, podem representar até 40% da massa seca (SJÖSTRÖM, 1993).

Os diferentes tipos de extrativos são necessários para manter a diversidade de funções biológicas na árvore. Por exemplo, as gorduras constituem a fonte de energia das células, enquanto os terpenóides, resinas e substâncias fenólicas protegem a madeira contra o ataque de organismos xilófagos. Elementos-traço de íons metálicos estão presentes, geralmente como partes funcionais de enzimas, que são necessárias às reações de catálise e biossíntese (SJÖSTRÖM, 1993).

As maiores diferenças de concentração de extrativos na madeira ocorrem na direção radial do tronco, ou medula-casca, sobretudo entre alburno e cerne. Espécies do gênero *Pinus* possuem mais resina no cerne do que no alburno. O cerne também contém menos triglicerídeos e mais ácidos graxos livres do que o alburno. Açúcares, amido, fenil-glicosídeos e certos fenóis estão concentrados na parte mais externa do alburno. O cerne contém componentes exclusivos, predominantemente de natureza fenólica (HOLMBOM, 1998). Os extrativos da madeira podem ser primariamente divididos em duas categorias, de acordo com a sua natureza química: orgânicos e inorgânicos. No QUADRO 2.2 encontra-se uma síntese das informações dos extrativos sobre localização na madeira, função principal, solubilidade e grupos de espécies.

	LOCALIZAÇÃO NA MADEIRA				
	CANAIS RESINÍFEROS (ÓLEORESINA)	PARÊNQUIMA	CERNE	CÂMBIO E ZONA DE CRESCIMENTO	SEIVA BRUTA
Classes de componentes majoritários	Resinas, terpenoides	Gorduras, ácidos graxos, ésteres de esteril e esteróis	Substâncias fenólicas	Glicosídeos, açúcares, amido e proteínas	Inorgânicos
Função principal na árvore	Proteção	Fisiológica, reserva de nutrientes, composição da membrana celular	Proteção	Biossíntese e reserva de nutrientes	Fotossíntese e biossíntese
Solubilidade					
Alcanos	+++	+++	0	0	0
Dietil-éter e diclorometano	+++	+++	++	0	0
Acetona	+++	+++	+++	++	+
Etanol	++	++	+++	+	+
Água	0	0	+	+++	++
Ocorrência	Coníferas	Todas as espécies	Principalmente coníferas	Todas as espécies	Todas as espécies

+++ : facilmente solúvel; ++ : solúvel; + : pouco solúvel; 0 : insolúvel.

QUADRO 2.2 - CLASSIFICAÇÃO DOS EXTRATIVOS DA MADEIRA

FONTE: Holmbom (1998)

3.3.2.1 Extrativos orgânicos

De acordo com uma classificação generalista, os extrativos orgânicos dividem-se em terpenoides e esteroides, gorduras (ácidos graxos de ésteres de glicerol), ceras (ácidos graxos de ésteres, álcoois graxos, álcoois de terpeno e esteróis) e compostos fenólicos (estilbenos, lignanas, taninos e flavonoides). A maioria dos compostos nestes grupos é de natureza lipofílica e solúvel em solventes orgânicos. Vários constituintes orgânicos hidrofílicos (solúveis em água), como certos carboidratos e componentes inorgânicos, também estão presentes na madeira (SJÖSTRÖM, 1993; SJÖSTRÖM; WESTERMARK, 1998).

Os extrativos orgânicos de coníferas localizam-se tanto nas células de parênquima radial quanto nos canais resiníferos. Já nas folhosas, os extrativos localizam-se predominantemente nas células do parênquima radial, pois não possuem canais resiníferos. Os extrativos do parênquima de coníferas e folhosas são compostos por gorduras e ceras, bem como por triterpenoides e esteroides. Coníferas e folhosas também diferem entre si com respeito à composição dos extrativos fenólicos. É marcante o fato de que mesmo espécies dentro da mesma família e gênero produzem substâncias fenólicas específicas (SJÖSTRÖM; WESTERMARK, 1998).

Os componentes da madeira solúveis em água são sais inorgânicos e carboidratos, enquanto os compostos dos extrativos solúveis em solventes orgânicos pertencem à classe dos ácidos graxos, lipídios, terpenóides e compostos fenólicos (CRUZ *et al.*, 2006).

Os extrativos solúveis em água incluem sais, carboidratos simples, polissacarídeos e algumas substâncias fenólicas. Os principais carboidratos livres encontrados em extratos de madeira são glicose, frutose e arabinose; mas, alguns monossacarídeos similares ou idênticos aos obtidos na fração de hemiceluloses também podem ser encontrados (SILVÉRIO, 2008).

O extrato da madeira de *Eucalyptus globulus* obtido com diclorometano consiste basicamente em glicerol, ácidos graxos, alguns compostos fenólicos e esterol. No extrato de etanol, para a mesma espécie, foram obtidas grandes

quantidades de ácido gálico (mais de 50%), enquanto no extrato de água foram encontrados basicamente compostos fenólicos, açúcares e alguns ácidos graxos (ESTEVES *et al.*, 2008).

Alguns dos materiais solúveis em água também são solúveis em solventes orgânicos. Assim, estes extratos podem conter considerável fração de compostos solúveis em água. Os compostos solúveis em solventes orgânicos pertencem à classe dos ácidos e ésteres graxos, álcoois de cadeia longa, esteroides, compostos fenólicos e glicosídeos (SILVÉRIO, 2008).

Os extrativos, apesar de se apresentarem em baixas concentrações na madeira, constituem matérias-primas valiosas na geração de produtos químicos orgânicos e possuem importância significativa nos processos de industrialização da madeira (SJÖSTRÖM, 1993; GRAF *et al.*, 2004).

3.3.2.2 Extrativos inorgânicos

O conteúdo de extrativos inorgânicos nas espécies de madeira comumente utilizadas em polpação raramente excede 1% da massa seca, e são genericamente classificados como cinzas por causa da sua forma de determinação. Os cátions predominantes são cálcio, potássio e magnésio, presentes nas paredes e lumes celulares notadamente na forma de depósitos de carbonatos, silicatos, oxalatos e fosfatos, ou ligados aos compostos ácidos da madeira. O elemento mais abundante na fração inorgânica da madeira é o cálcio, seguido de potássio e magnésio. Ferro e manganês ocorrem em quantidades muito menores e, dentre outros metais de transição, cobre e cobalto encontram-se como elementos-traço (KOLLMANN; CÔTÉ JUNIOR, 1968; SJÖSTRÖM, 1993; SJÖSTRÖM; WESTERMARK, 1998).

Os quatro principais compostos obtidos (massa) na composição química das cinzas da madeira de *Eucalyptus* spp. utilizada como lenha nas olarias de Campos dos Goytacazes, estado do Rio de Janeiro, foram: óxido de cálcio (CaO, 32,6%), dióxido de silício ou sílica (SiO₂, 16,9%), óxido de magnésio (MgO, 7,2%) e óxido de potássio (K₂O, 7,0%) (BORLINI *et al.*, 2005).

3.4 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MADEIRA DE *Eucalyptus grandis*

A composição química da madeira de *Eucalyptus grandis* vem sendo objeto de estudo no Brasil desde a descoberta do seu elevado potencial silvicultural, e a ampla gama de aplicações desta espécie. O interesse ganhou destaque ao se constatar as vantagens de sua utilização para a produção de polpa celulósica, papel e fins energéticos.

A compreensão dos teores de holocelulose, lignina, extrativos orgânicos e inorgânicos, bem como da reação destes elementos com os reagentes de polpação e a pirólise, têm sido investigados na adequação de clones e híbridos que apresentem maior rendimento e menores inconvenientes aos processos de polpação e carbonização.

São muitos os fatores que afetam a composição química da madeira. Na literatura, foram observadas amplitudes dos teores de holocelulose, lignina, extrativos totais e cinzas para a madeira de *Eucalyptus grandis* de, respectivamente, 67,11 a 89,90%, 12,99 a 28,29%, 2,40 a 6,87% e 0,03 a 0,44% (KIMO, 1986; MOCELIN *et al.*, 2002; MARON; NEVES, 2004; BARBOSA *et al.*, 2005; SILVA *et al.*, 2005; MAGATON *et al.*, 2006; SILVÉRIO, 2008).

Com relação à solubilidade, a madeira de *Eucalyptus grandis* é constituída por pequenas quantidades de açúcares de baixo peso molecular, amidos, gomas, substâncias pécicas, mucilagens, taninos ou outros pigmentos solúveis em água fria (KIMO, 1986). As amplitudes comumente relatadas na literatura dos teores de extrativos solúveis em água fria, água quente, etanol:tolueno e NaOH 1% têm sido de, respectivamente, 0,23 a 7,20%, 0,36 a 8,30%, 1,25 a 2,82% e 7,66 a 17,00% (MOCELIN *et al.*, 2002; MARON; NEVES, 2004; BARBOSA *et al.*, 2005; SILVÉRIO, 2008).

O teor de compostos extraídos da madeira de *Eucalyptus grandis* aos 8,5 anos com acetona (1,75%) foi similar àquele com etanol:tolueno (1,62%), e ambos foram superiores ao extraído com diclorometano (0,62%). Ao analisarem-se os compostos obtidos na extração com etanol:tolueno, foram identificadas 52 substâncias diferentes. Destas, a maior proporção pertence ao grupo dos esteroides

(40,52%), seguidos por compostos aromáticos (20,89%), ácidos graxos (19,80%), carboidratos (6,68%) e álcoois de cadeia longa (2,43%) (BARBOSA *et al.*, 2005).

Foram identificadas 42 substâncias no extrato de amostras compostas de *Eucalyptus grandis* (77%) e *Eucalyptus saligna* (23%) extraídas com acetona. Dentre elas, os esteroides foram os mais representativos (41,99%), em que o β -sitosterol foi o principal constituinte. Os ácidos graxos também foram identificados em quantidade expressiva (15,22%), representados sobretudo por ácidos insaturados e hidroxiácidos. Os carboidratos representaram 14,71% do extrato, seguidos pelos compostos aromáticos (formados da lignina) (13,87%) e os álcoois de cadeia longa (7,44%) (CRUZ *et al.*, 2006).

As principais substâncias presentes no extrato da madeira de cinco clones do híbrido *Eucalyptus urophylla* x *Eucalyptus grandis* foram ácidos graxos, compostos alifáticos de cadeia longa, ésteres, carboidratos, compostos fenólicos e compostos aromáticos. Tanto acetona quanto etanol:tolueno (1:2) podem ser empregados como extratores para a determinação de extrativos totais de madeiras de eucalipto, em que a acetona tem maior poder extrator. As principais classes de compostos presentes no extrato de acetona (em termos de massa) são esteroides, ácidos graxos e álcoois (SILVÉRIO, 2008).

A extração em água quente solubiliza sais minerais, açúcares, amido e mesmo cadeias de hemiceluloses, ou seja, solubiliza as mesmas substâncias que a água fria, porém extrai frações adicionais de polissacarídeos mediante a hidrólise, notadamente, hemiceluloses (KIMO, 1986; EUCALYPTUS, 2012). A hidrólise é atribuída aos grupamentos acetil que são solubilizados e provavelmente acidificam o meio, em virtude da formação de ácido acético, que ataca as hemiceluloses, hidrolisando uma fração das mesmas (KIMO, 1986).

Além de algumas substâncias solúveis em água, o extrator etanol:tolueno solubiliza ceras, graxas, gomas e polifenóis da madeira de *Eucalyptus grandis* (KIMO, 1986). A solução de NaOH a 1% solubiliza extrativos e carboidratos de baixo peso molecular (hemiceluloses e celulose degradada, por exemplo), e indica a potencialidade de deterioração por fungos, elevadas temperaturas, oxidação, dentre outros. Quando a madeira é deteriorada, a porcentagem de material solúvel em álcali aumenta (KIMO, 1986; BRAND *et al.*, 2011; EUCALYPTUS, 2012).

Em suma, a determinação das diferentes solubilidades da madeira faz parte de um conjunto de avaliações preliminares que se costuma fazer para identificar a potencialidade de uma matéria-prima fibrosa, especialmente para a polpação e fabricação de papel (EUCALYPTUS, 2012).

3.5 QUÍMICA DA MADEIRA MODIFICADA TERMICAMENTE

Na FIGURA 2.3 encontra-se um diagrama que categoriza em “desprezível”, “pequena” e “forte” a degradação dos componentes da madeira úmida pela ação da temperatura.

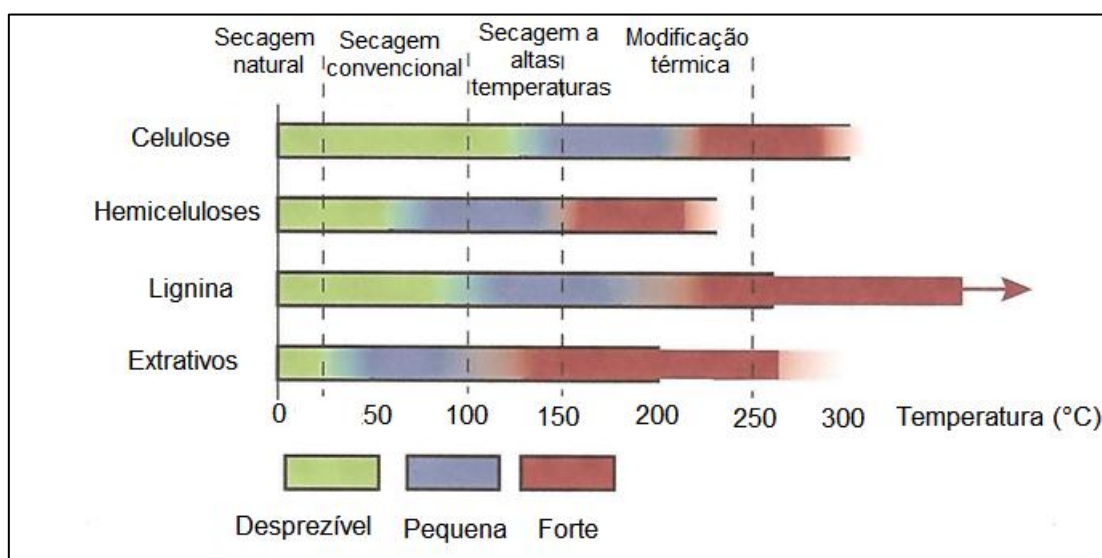


FIGURA 2.3 - MUDANÇAS GERAIS DOS COMPONENTES DA MADEIRA ÚMIDA CAUSADAS PELA AÇÃO DA TEMPERATURA

FONTE: Modificado de Sundqvist (2004)

Conforme a FIGURA 2.3, dentre os componentes estruturais da parede celular, as hemiceluloses são os primeiros a se degradar pela ação térmica, iniciando a degradação “forte” em cerca de 150°C e degradando-se completamente até cerca de 225°C. A lignina, embora comece a degradar-se antes da celulose, é mais latente do que esta, ou seja, a sua temperatura de degradação completa é superior a da celulose. A degradação completa da celulose ocorre antes da lignina, a aproximadamente 300°C. Os extrativos são substâncias mais susceptíveis à degradação térmica, exibindo padrão “forte” a aproximadamente 125°C.

A modificação térmica é frequentemente considerada como uma pirólise média, porque alguns dos extrativos obtidos da madeira modificada termicamente também podem ser obtidos dentre os produtos da fase gasosa da pirólise analítica (ESTEVES *et al.*, 2008). As modificações desejáveis na madeira decorrentes da temperatura começam a ocorrer em processos com a utilização de temperaturas de 150°C (FINNISH THERMOWOOD ASSOCIATION, 2003).

Quando madeira ou papel são aquecidos em estufa a 105°C por períodos prolongados, ou por períodos mais curtos a temperaturas maiores, uma parte da água de constituição é perdida. Conforme as condições se tornam mais severas, dióxido de carbono e um pouco de monóxido de carbono, juntamente com uma grande quantidade de compostos orgânicos, são recuperados no destilado (STAMM, 1964).

O efeito da modificação térmica na composição química da madeira resulta das diferentes resistências térmicas dos constituintes da parede celular (ESTEVES *et al.*, 2011). A taxa de degradação térmica dos compostos da madeira, considerados isoladamente, varia consideravelmente. As hemiceluloses são degradadas primeiro, seguidas por alfa celulose, a própria madeira e, por último, lignina (STAMM, 1964; FENGEL; WEGENER, 1989; KAMDEM *et al.*, 2002; WEILAND; GUYONNET, 2003; MBURU *et al.*, 2007; ESTEVES *et al.*, 2011).

A perda de massa de hemiceluloses resulta da deacetilação, seguida por despolimerização, desencadeando a liberação de ácido acético (SUNDQVIST, 2004; ESTEVES *et al.*, 2011). Os extrativos da madeira degradam-se facilmente, e tais substâncias evaporam da madeira durante o processo (FINNISH THERMOWOOD ASSOCIATION, 2003)

Com base em estudos com *Eucalyptus globulus* (ESTEVES *et al.*, 2008) e *Pinus patula* (MOHAREB *et al.*, 2012) foi concluído que a madeira modificada termicamente possui mais extrativos, mais lignina aparente e menos polissacarídeos do que a original.

Os constituintes da parede celular da madeira são bastante estáveis a até 100°C, mesmo em tratamentos com 48 horas de duração. Porém, a temperaturas maiores, o teor de holocelulose decresce gradativamente, em que as hemiceluloses

são mais susceptíveis ao aumento de temperatura do que a celulose. A lignina, no entanto, é menos susceptível do que a holocelulose, mantendo-se constante até cerca de 140-150°C, quando a sua proporção aparente na parede celular começa a aumentar (FENGEL; WEGENER, 1989). No intervalo entre 100 e 150°C podem ser esperadas pequenas alterações na estrutura da lignina, alguma degradação das hemiceluloses e volatilização de alguns tipos de extrativos (SUNDQVIST, 2004).

De acordo com estudos de DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) sobre seis espécies de *Eucalyptus* sp., foi concluído que entre 20 e 110°C a madeira absorve calor e perde água na forma de vapor. Entre 110 e 175°C traços finais de água são liberados e ocorrem reações de desidratação que envolvem grupos hidroxílicos da holocelulose. Entre 175 e 270°C a taxa de reação aumenta, dando-se o início da liberação de compostos voláteis, gases e a decomposição da madeira, liberando monóxido e dióxido de carbono, ácido acético e metanol. Esta fase é chamada de pré-carbonização ou torrefação, e todas as reações até ela são endotérmicas. A madeira adquire aspecto marrom-violeta, típico de lenha carbonizada incompletamente (tiço) (PINHEIRO *et al.*, 2008).

A degradação térmica das hemiceluloses gera carboidratos de pequena massa molecular e outros compostos, de acordo com a temperatura. Alguns extrativos obtidos de madeira modificada termicamente, mesmo aquela que apresentou pequenas perdas de massa (0,4%), parecem resultar da degradação de galactose, arabinose e xilose, que são monômeros de hemiceluloses (ESTEVES *et al.*, 2011).

É conhecido que ácidos orgânicos são formados durante o aquecimento da madeira, dentre eles os ácidos acético e fórmico. O mecanismo de formação do ácido acético de xilanas da madeira é bem conhecido. Por exemplo, 45% dos grupos O-acetil liberados das xilanas transformam-se em ácido acético em tratamentos a 175°C com uma hora de duração. No entanto, a formação de ácido fórmico não é plenamente conhecida, porém sabe-se que a formação destes dois ácidos ocorre nas mesmas taxa e proporção. Isto indica que ambos são formados pelo mesmo mecanismo, e é possível que grupos O-metil também existam nas hemiceluloses da madeira, sendo os precursores da formação do ácido fórmico (SUNDQVIST, 2004).

Os grupos O-acetil possuem importante influência na estabilidade térmica das hemiceluloses. Uma comparação entre a degradação térmica de O-acetil-galactoglucomanana e galactoglucomanana deacetilada de *Larix leptolepis* mostrou que esta última é mais estável (SHIMIZU *et al.*, 1972¹³ citado por FENGEL; WEGENER, 1989).

A determinação das várias frações de hemiceluloses (a, b e pentosanas) de *Picea abies* mostrou que o teor de hemiceluloses, após a modificação térmica, resulta majoritariamente da decomposição de pentosanas e de uma fração adicional de celulose solúvel em álcali, esta última proveniente da quebra das cadeias. A perda de massa de pentosanas de *Fagus sylvatica* é da ordem de 8% a 170°C, e a degradação destes constituintes é completa ao atingirem-se 350°C (FENGEL; WEGENER, 1989).

Alguns compostos orgânicos se distinguem na fração recuperada no destilado, dentre eles os ácidos acético e fórmico, ésteres, aldeídos e cetonas, que resultam principalmente das hemiceluloses; álcool metílico, oriundo dos grupos metoxílicos; e fenóis, oriundos dos núcleos aromáticos da lignina (STAMM, 1964).

As hemiceluloses de *Eucalyptus globulus* foram os primeiros constituintes estruturais a se degradarem na parede celular em resposta ao processo de modificação térmica, de acordo com a redução das concentrações de xilose, arabinose, galactose e manose, obtidas de hidrólise ácida (ESTEVES *et al.*, 2008).

A celulose é pouco afetada nos processos de modificação térmica que causam pequena perda de massa, porém, a aproximadamente 7% o teor de levoglucosana, que é o principal derivado da degradação térmica da celulose, torna-se significativo na fração extraída (ESTEVES *et al.*, 2011).

A celulose de *Eucalyptus globulus* foi pouco afetada pela modificação térmica, mesmo em tratamentos em autoclave a 190°C. Pequenas frações de levoglucosana estavam presentes nos extratos de etanol e diclorometano, indicando pouca degradação da celulose presente na região amorfa (ESTEVES *et al.*, 2008).

Aumentando-se a temperatura acima de 200°C a degradação da celulose e a formação de compostos voláteis processam-se rapidamente. A levoglucosana é o

¹³ SHIMIZU, K.; TERATANI, F.; HASHI, M.; MIYAZAKI, K. **Mokuzai Gakkaishi**, n. 18, p. 79-84, 1972.

mais importante produto da degradação primária da celulose, porém, outras anidroglicoses (1,2-, 1,4-anidroglicose, 1,6-anidroglicofuranose e enonas), furano e derivados de furano também são produzidos (FENGEL; WEGENER, 1989).

Em temperaturas próximas e acima de 200°C iniciam-se as mudanças na estrutura da celulose, sobretudo na região amorfa da parede celular. No entanto, a análise da celulose intacta é praticamente impossível pelos métodos analíticos convencionais, porque sempre ocorre alguma degradação intrínseca ao método utilizado (SUNDQVIST, 2004).

O teor de lignina da madeira mantém-se constante em um amplo espectro de temperatura, e a 140-150°C o mesmo aumenta (FENGEL; WEGENER, 1989). Mas, isso não significa que a massa de lignina aumente na madeira, mas sim, que a sua proporção na parede celular é aumentada em decorrência da maior redução do teor de holocelulose (KAMDEM *et al.*, 2002; ESTEVES *et al.*, 2011; MOHAREB *et al.*, 2012).

O teor de lignina também é reduzido, mesmo em casos em que a perda de massa global da madeira é pequena (0,4%). Este fato é evidenciado pelos compostos fenólicos produzidos (catecol, vanilina, ácido vanílico, 3-vanilil propanol e aldeído coniferílico) que são típicos da pirólise da lignina (ESTEVES *et al.*, 2011). O teor aparente de lignina insolúvel da madeira de *Eucalyptus globulus* aumentou em tratamentos a 190°C utilizando-se calor seco e úmido. Porém, o aumento da concentração de alguns compostos fenólicos (sinapaldeído, siringaldeído, coniferaldeído, ácidos siríngico e vanílico) nos extratos de diclorometano indica que também ocorre degradação da lignina nessas condições (ESTEVES *et al.*, 2008).

Embora a lignina seja o componente termicamente mais estável da madeira, várias mudanças já foram observadas em sua estrutura mesmo a temperaturas abaixo de 200°C. A determinação do teor de lignina em algumas espécies já conferiu evidências de que há um aumento dos resíduos não hidrolisáveis com o aumento da temperatura acima de 200°C. Por exemplo, o rendimento de produtos da etanólise de *Picea abies* também aumentou, enquanto o teor de metoxilas diminuiu após o aquecimento da madeira a 180°C e 200°C por 24 horas (FENGEL; WEGENER, 1989).

Entre 20 e 160°C o teor de extrativos da madeira de *Fagus sylvatica* permaneceu dentro dos padrões normais da espécie, entre 1 e 2%. Acima de 160°C, porém, o teor de extrativos aumentou significativamente, por causa da degradação das hemiceluloses, atingindo o máximo a 240°C. Deste ponto até 280°C, o teor de extrativos diminuiu, causado provavelmente pela evaporação ou degradação das substâncias produzidas das hemiceluloses (HAKKOU *et al.*, 2006).

O teor de extrativos totais da madeira modificada termicamente de *Pinus pinaster* foi diretamente proporcional à perda de massa, que está relacionada com a severidade do processo, porém, a 6,7% ocorreu decréscimo dos extrativos totais. Este padrão de acréscimo, seguido de decréscimo, sugere que existe um equilíbrio entre a degradação (ou volatilização) dos compostos originais e o surgimento de novos compostos oriundos da degradação da holocelulose e lignina. Com o aumento da severidade do tratamento, novos compostos formados irão degradar-se e volatilizar-se da madeira, levando ao decréscimo dos extrativos totais (ESTEVES *et al.*, 2011).

A madeira de *Grevillea robusta* foi modificada termicamente entre 240 e 260°C, e o teor de extrativos foi reduzido de 5,2 para 1,6%. A alteração dos extrativos não foi apenas quantitativa, mas a natureza deles também foi completamente modificada (MBURU *et al.*, 2007).

Foram estudados os gases condensáveis emitidos no processo de modificação térmica das espécies *Picea* sp., *Abies* sp., *Larix* sp., *Quercus* sp., *Fraxinus* sp. e *Robinia* sp. O aumento da temperatura do processo causou acréscimo considerável das substâncias volatilizadas, em que cerca de 100 diferentes foram identificadas, predominando em todas as análises o ácido acético, furfural e derivados de furfural, representando 80% dos compostos identificados (GRAF *et al.*, 2004).

Conforme o processo de modificação térmica se desenvolve, simultaneamente ocorre a formação de novos extrativos na madeira de *Eucalyptus globulus*, principalmente derivados da degradação das hemiceluloses e lignina. Os extrativos originais (glicerol, ácidos oléico e linoléico, β -sitosterol, por exemplo) contudo, são removidos. Ainda, de acordo com os diferentes tratamentos utilizados,

o teor de extrativos da madeira aumentou até certo ponto, decrescendo com a severidade dos processos (temperatura e duração) (ESTEVES *et al.*, 2008).

A duração e a temperatura máxima utilizadas na modificação térmica não somente afetam a quantidade de compostos volatilizados da madeira, como também aumenta a variedade dessas substâncias. Os resultados obtidos suportam a ideia de futuras coletas fracionadas de compostos ao longo do desenvolvimento do processo (GRAF *et al.*, 2004).

A degradação térmica da madeira é maior em atmosferas oxidantes, como por exemplo, no aquecimento na presença de ar, do que em atmosferas inertes, por exemplo, no aquecimento em atmosfera que utiliza nitrogênio na forma gasosa (N₂) como gás protetor (STAMM, 1964). Os teores de extrativos obtidos com etanol e água aumentaram significativamente com os processos de modificação térmica, tanto se utilizando calor seco quanto calor úmido (ESTEVES *et al.*, 2008).

A degradação térmica em ambientes abertos, com pressão ambiente, é mais lenta do que em ambientes controlados a pressões acima da atmosférica (STAMM, 1964). Essa afirmação foi confirmada posteriormente, em que foi obtida maior perda de massa (6,1%) para a madeira de *Eucalyptus globulus* processada em autoclave do que em forno elétrico (4,8%), sob as mesmas condições de tempo e temperatura (ESTEVES *et al.*, 2008).

As modificações químicas ocorridas na madeira por causa da degradação térmica são responsáveis pelas alterações nas propriedades físicas, mecânicas, durabilidade natural, cor, odor, dentre outras. Na FIGURA 2.4 encontra-se um resumo da influência das alterações químicas nas demais propriedades da madeira, decorrentes de pesquisas do processo ThermoWood®.

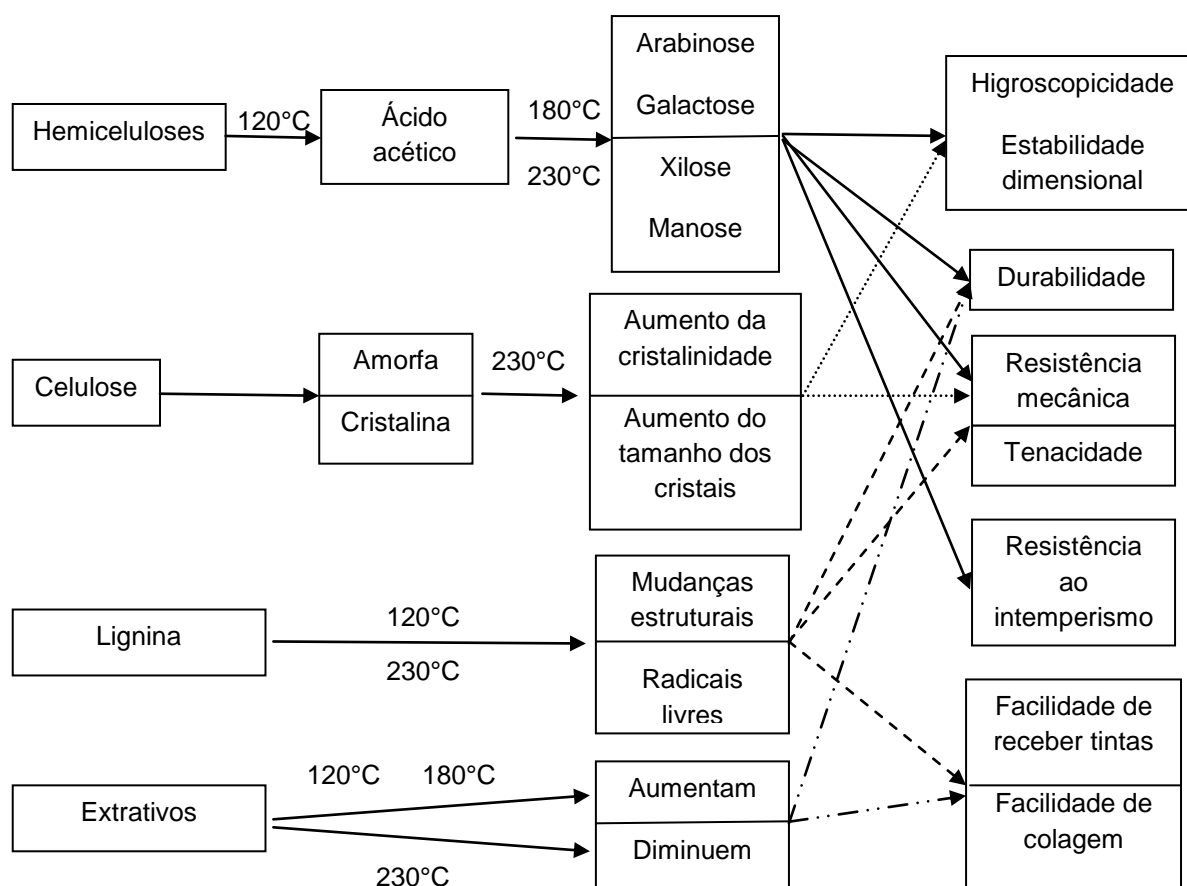


FIGURA 2.4 - MECANISMOS DE REAÇÃO DA MADEIRA MODIFICADA NO PROCESSO THERMOWOOD®

FONTE: Modificado de Finnish ThermoWood Association (2003)

Ao analisar-se a literatura, são escassos os trabalhos sobre as alterações químicas da madeira de *Eucalyptus grandis* modificada termicamente. Os autores europeus têm estudado outras espécies, de interesse econômico daquela região, e mesmo os autores nacionais que a pesquisaram não avaliaram as modificações químicas decorrentes do processo.

A exceção foi o trabalho de Lengowski (2011), que avaliou a madeira de *Eucalyptus grandis* modificada termicamente pelo processo VAP HolzSysteme®, à temperatura final de ciclo de 160°C. As médias dos teores de holocelulose, lignina e extrativos totais foram de 59,14, 30,07 e 9,79%, respectivamente, todas estatisticamente diferentes daquelas da madeira original, iguais a 70,14, 22,08 e 6,77%, respectivamente.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 ANATOMIA DA MADEIRA

4.1.1 Amostragem

Para a análise do efeito da modificação térmica nos elementos anatômicos da madeira de *Eucalyptus grandis* procedeu-se a amostragem a seguir. Conforme descrito no Capítulo 1, as tábuas oriundas das toras foram divididas em três partes iguais de 110 cm e distribuídas entre os tratamentos. De uma das cinco árvores escolheram-se as três tábuas curtas produzidas de uma tábua original da primeira tora (primeiros 330 cm), de uma mesma posição radial (“A”, “B”, “C” ou “D”). Eliminou-se dessa forma o fator da variação radial nas dimensões dos elementos anatômicos.

Como foram quatro os tratamentos, foi necessário amostrar mais um grupo de três tábuas curtas, conforme descrito anteriormente, para que fosse possível realizar comparação de todos os tratamentos. O resultado dessa amostragem pode ser observado no QUADRO 2.3.

TRATAMENTOS	TÁBUA ORIGINAL	TÁBUA CURTA	TRATAMENTOS	TÁBUA ORIGINAL	TÁBUA CURTA
Testemunha	1	1.1	Testemunha	2	2.1
140°C		1.2	160°C		2.2
180°C		1.3	180°C		2.3

QUADRO 2.3 - AMOSTRAGEM PARA ANÁLISE DA ANATOMIA DA MADEIRA

Para ambas as tábuas originais selecionadas, tomou-se o cuidado de constarem tábuas curtas pertencentes aos tratamentos Testemunha e 180°C, correspondentes aos extremos dos tratamentos. Portanto, foram realizadas análises distintas para cada tábua, para que fosse possível compararem-se os tratamentos 140 e 160°C com aqueles tratamentos.

De acordo com a literatura consultada, a metodologia adotada buscou minimizar ao máximo os fatores que poderiam ter influência na variação das dimensões dos elementos anatômicos, maximizando-se o possível efeito dos

tratamentos. De cada tábua curta retirou-se um bloco devidamente orientado de 10 x 15 x 20 mm, respectivamente aos planos de corte radial, tangencial e longitudinal. Tomou-se cuidado de retirar os blocos do mesmo anel de crescimento (mais externo) e posição (raio médio) em todas as tábuas curtas.

4.1.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise da anatomia da madeira em MEV foi realizada no Laboratório de Anatomia da Madeira da Universidade Federal do Paraná (UFPR).

Antes da preparação de lâminas para microscopia óptica, os blocos de madeira de cada tratamento foram submetidos à análise por MEV. O objetivo desta análise foi verificar possíveis alterações morfológicas nas células causadas pela modificação térmica, semelhantes às descritas por Boonstra *et al.* (2006a, b). Para a MEV foi utilizado o equipamento TM-1000 *HITACHI*, realizando-se observação direta sobre as amostras de madeira maciça, ou seja, a madeira não sofreu nenhum tipo de preparo especial para a análise.

4.1.3 Descrição anatômica quantitativa

A descrição anatômica quantitativa foi realizada no Laboratório de Anatomia da Madeira da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES). Foram mensurados as fibras, vasos e raios buscando-se analisar o efeito da modificação térmica na madeira estudada. Antes, porém, foi realizada a análise microscópica simplificada da madeira com fins de confirmação da espécie, de acordo com o proposto pelo Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA, 1992).

4.1.3.1 Mensuração das fibras

Para a mensuração das fibras, foram feitos macerados de acordo com o método do peróxido de hidrogênio/ácido acético, proposto por Nicholls e Dadswell, descrito por Ramalho (1987).

Pequenos palitos foram removidos do plano radial dos blocos e foram transferidos para vidros de 25 ml contendo solução de ácido acético/peróxido de hidrogênio em proporção de 1:1, sendo completamente lacrados e transferidos para estufa a 60°C. Para os tratamentos Testemunha e 140°C o tempo de estufa foi de 48 horas, enquanto para os tratamentos 160 e 180°C o tempo foi de 24 horas. Esgotada a solução macerante, a suspensão de células foi lavada em água destilada, corada em safranina e montadas lâminas histológicas temporárias sobre água destilada e glicerina em proporção de 1:1.

A seguir, as fibras foram fotografadas com uma câmera Canon, modelo DSC Powershot A620, 7.1 mega pixels acoplada a um microscópio ótico Zeiss. As fotomicrografias foram utilizadas para a mensuração do comprimento, largura total e largura do lume, utilizando-se o *software* analisador de imagens Axiovision 4.5. A espessura da parede foi obtida pela diferença entre a largura total e a largura do lume dividida por dois. Foram medidas 25 fibras por tratamento.

4.1.3.2 Mensuração dos vasos e raios

A mensuração dos vasos e raios foi feita com a utilização de lâminas histológicas temporárias dos planos transversal e longitudinal tangencial, respectivamente.

Os blocos dos tratamentos Testemunha e 140°C foram amolecidos em água à ebulição por cinco horas, enquanto os dos tratamentos 160 e 180°C ficaram em água à temperatura ambiente por 10 minutos. Para a obtenção dos cortes histológicos dos planos estruturais, foi utilizado um micrótomo de deslize Leica, modelo SM 2000R, obtendo-se cortes de 18 a 20 μm de espessura para os tratamentos Testemunha e 140°C, enquanto para os tratamentos 160 e 180°C a espessura variou entre 30 e 35 μm . Em seguida, os cortes foram montados em lâminas temporárias, com uso de glicerina e água na proporção de 1:1.

Para a mensuração dos vasos e raios adotou-se o mesmo procedimento de fotomicrografias e análise de imagens realizado para as fibras. Os parâmetros mensurados dos vasos foram a frequência vascular (poros.mm^{-2}) e o diâmetro tangencial (μm), enquanto para os raios mediu-se a altura, largura e frequência

(raios.mm⁻¹). Para a mensuração de vasos e raios também foram realizadas 25 repetições.

4.2 QUÍMICA DA MADEIRA

4.2.1 Amostragem

As análises químicas foram realizadas no Laboratório de Química da Madeira da UFPR. Para atender ao objetivo proposto foi realizada a análise química da madeira de *Eucalyptus grandis* correspondente aos tratamentos Testemunha, 140, 160 e 180°C nas diferentes posições “B”, “C” e “D”, conforme descrito no Capítulo 1. O objetivo de se analisar as diferentes posições não foi obter uma comparação entre elas, mas sim embasar a discussão dos resultados dos ensaios realizados com a madeira dessas posições.

O material utilizado na análise química foi oriundo da serragem obtida durante a confecção dos corpos de prova das diferentes posições e tratamentos. A serragem foi classificada separadamente em peneiras, utilizando-se a fração que passou pela de 40 e ficou retida na de 60 *mesh*. Para cada posição, as análises foram feitas em triplicata e, assim, os resultados da análise química apresentados neste capítulo correspondem a 12 repetições por tratamento. Nos demais capítulos, nas situações em que as propriedades da madeira foram comparadas com a composição química, utilizou-se a média correspondente à triplicata da respectiva posição e tratamento.

4.2.2 Análises

Todas as análises químicas da madeira foram realizadas de acordo com as normas da *Technical Association of the Pulp and Paper Industry* (TAPPI), e encontram-se no QUADRO 2.4. O teor de holocelulose foi obtido por diferença, de acordo com a EQUAÇÃO 2.1:

$$\text{Holocelulose (\%)} = 100 - (\text{lignina insolúvel} + \text{extrativos totais} + \text{cinzas}) \quad (2.1)$$

ANÁLISE	NORMA
Madeira livre de extrativos (com a utilização de tolueno em vez de benzeno)	T264 cm (TAPPI, 1997)
Teor de lignina insolúvel	T222 om (TAPPI, 2002)
Teor de cinzas	T211 om (TAPPI, 2002)
Teor de extrativos solúveis em solventes orgânicos neutros (etanol:tolueno a 1:2)	T204 cm (TAPPI, 1997)
Solubilidade em água fria e água quente	T207 cm (TAPPI, 1999)
Solubilidade em hidróxido de sódio (NaOH a 1%)	T212 om (TAPPI, 2002)

QUADRO 2.4 - RESUMO DAS ANÁLISES QUÍMICAS REALIZADAS, COM SUAS RESPECTIVAS NORMAS

4.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA

A análise estatística foi realizada em delineamento inteiramente casualizado, e o nível de significância adotado foi de até 5% de probabilidade para todos os testes. O efeito dos tratamentos foi verificado pela aplicação da análise de variância (ANOVA) e, para a sua validação, aplicou-se o teste de Bartlett, que verifica uma das premissas básicas para a realização da ANOVA, que é a homogeneidade das variâncias entre os tratamentos (RIBEIRO JUNIOR, 2001). As seguintes hipóteses são analisadas neste teste:

$$H_0: \sigma^2_{\text{Testemunha}} = \sigma^2_{140^\circ\text{C}} = \sigma^2_{160^\circ\text{C}} = \sigma^2_{180^\circ\text{C}}.$$

H_1 : pelo menos uma das variâncias não é estatisticamente igual.

Nos casos em que se verificou a homogeneidade das variâncias, aplicou-se a ANOVA, em que foram testadas as seguintes hipóteses:

$$H_0: \mu_{\text{Testemunha}} = \mu_{140^\circ\text{C}} = \mu_{160^\circ\text{C}} = \mu_{180^\circ\text{C}}.$$

H_1 : pelo menos uma das médias não é estatisticamente igual.

Confirmada a rejeição da hipótese nula, ou seja, quando pelo menos uma das médias não foi estatisticamente igual (valor $P < 0,05$), aplicou-se o teste de Tukey para a diferenciação das médias.

Nos casos em que pelo menos uma das variâncias não foi estatisticamente igual, aplicou-se o teste H de Kruskal-Wallis, que fornece um método não paramétrico para a ANOVA, para classificação de um critério ou experimentos com um fator, podendo-se fazer generalizações (SPIEGEL, 1994). O teste H verifica as seguintes hipóteses:

$$H_0: \text{mediana}_{\text{Testemunha}} = \text{mediana}_{140^{\circ}\text{C}} = \text{mediana}_{160^{\circ}\text{C}} = \text{mediana}_{180^{\circ}\text{C}}.$$

H_1 : pelo menos uma das medianas não é estatisticamente igual.

Neste teste, os dados originais de todos os tratamentos são ordenados crescentemente e recebem escores, fornecendo um escore médio por tratamento no lugar da média. Nos casos em que pelo menos uma das medianas não foi estatisticamente igual, (valor $P < 0,05$), utilizou-se o gráfico de caixas (*Box-and-Whisker Plot*) para identificar quais medianas diferiram entre si.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ANATOMIA

5.1.1 Descrição anatômica

Na FIGURA 2.5 encontram-se as respectivas fotomicrografias das seções transversal, longitudinal tangencial e longitudinal radial da madeira de *Eucalyptus grandis*, correspondentes ao tratamento Testemunha.

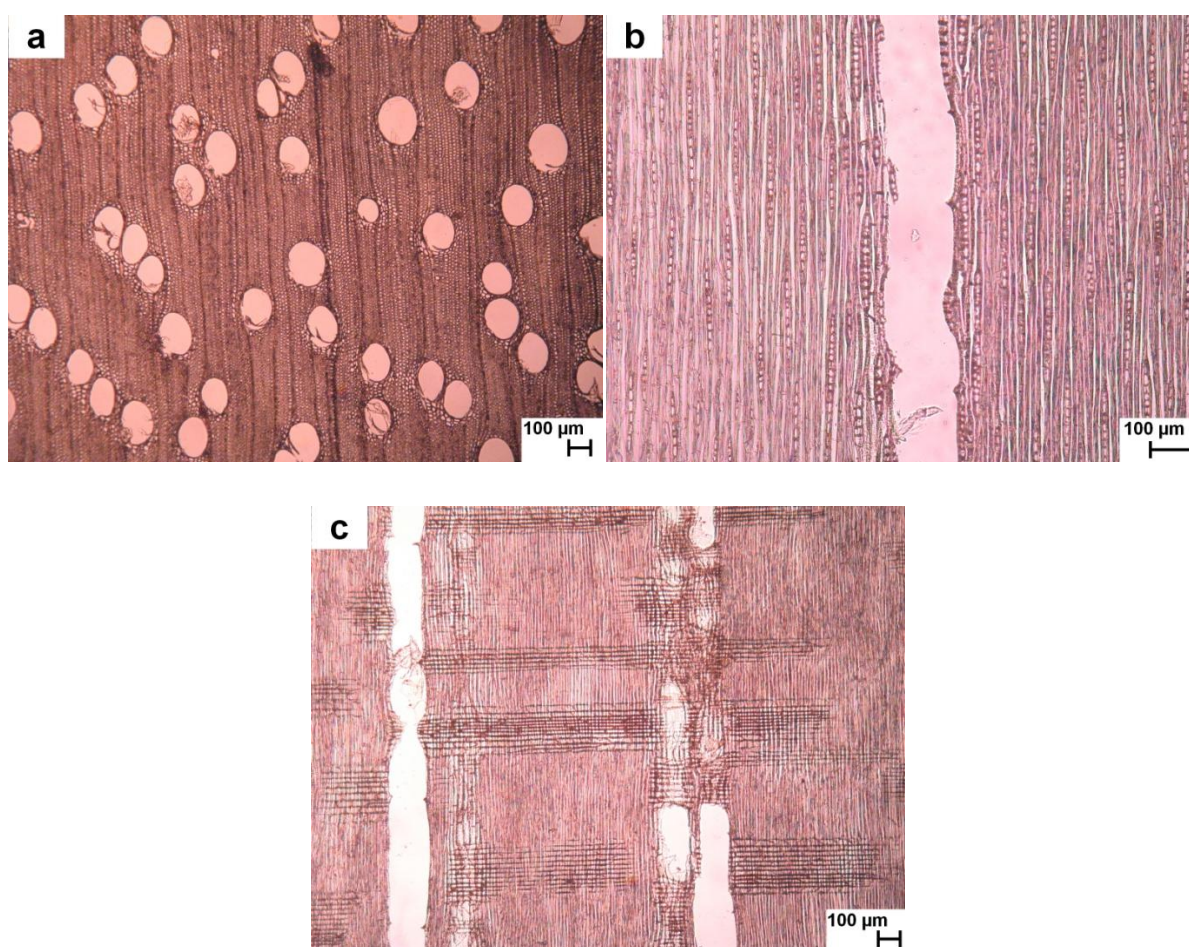


FIGURA 2.5 - FOTOMICROGRAFIAS DAS SEÇÕES TRANSVERSAL (a), LONGITUDINAL TANGENCIAL (b) E LONGITUDINAL RADIAL (c) DA MADEIRA DE *Eucalyptus grandis*

A seguir encontra-se a descrição anatômica abreviada, conforme critérios de IBAMA (1992). A descrição dos vasos foi feita com base nos resultados dos tratamentos Testemunha e 140°C apenas, porque não foi possível a obtenção de lâminas da seção transversal dos tratamentos 160 e 180°C, porque nestes dois a

madeira apresentou-se muito friável à navalha do micrótomo, da mesma forma que o descrito na literatura (BOONSTRA *et al.*, 2006a, 2006b).

- Porosidade difusa, arranjo dos vasos diagonal, agrupamento predominantemente solitário, poucos (3 – **7** – 12 vasos.mm⁻²), diâmetro tangencial médio do lume (37 – **121** – 183 µm), placa de perfuração simples, pontoações simples, tiloses presentes;
- Fibras curtas (678 – **1121** – 1556 µm), largura total média de 21,5 µm (13,6 a 32,1 µm), largura média do lume de 12,8 µm (5,1 a 23,4 µm), paredes delgadas a espessas (2,3 – **4,3** – 7,0 µm);
- Parênquima longitudinal paratraqueal escasso; raios visíveis apenas sob lente (10 x), unisseriados, homocelulares, com células procumbentes, baixos (86 – **264** – 554 µm), finos (6,8 – **10,9** – 23,7 µm), pouco frequentes (7 – **11** – 15 raio.mm⁻¹ linear).

Comparando-se os resultados obtidos da anatomia da madeira com aqueles da bibliografia consultada (ALFONSO, 1987; OLIVEIRA, 1998; SILVA, J. de C., 2002; SILVA, J. R. M. da, 2002; ALZATE, 2004), confirmou-se a identificação da espécie *Eucalyptus grandis*.

5.1.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Nas FIGURAS 2.6 a 2.9 são apresentadas as fotomicrografias obtidas em MEV das seções transversal e longitudinal tangencial de todos os tratamentos. Ao compararem-se as fotomicrografias da seção transversal da madeira modificada termicamente com aquela da Testemunha, notou-se que não houve alterações significativas na estrutura dos tecidos fibroso e parenquimático. Tais alterações, se observadas, poderiam ajudar a explicar possíveis mudanças no comportamento estrutural da madeira.

As tiloses dos elementos de vaso permaneceram na madeira modificada termicamente, mesmo no tratamento que utilizou a maior temperatura. Este resultado está de acordo com o observado por Lengowski (2011).

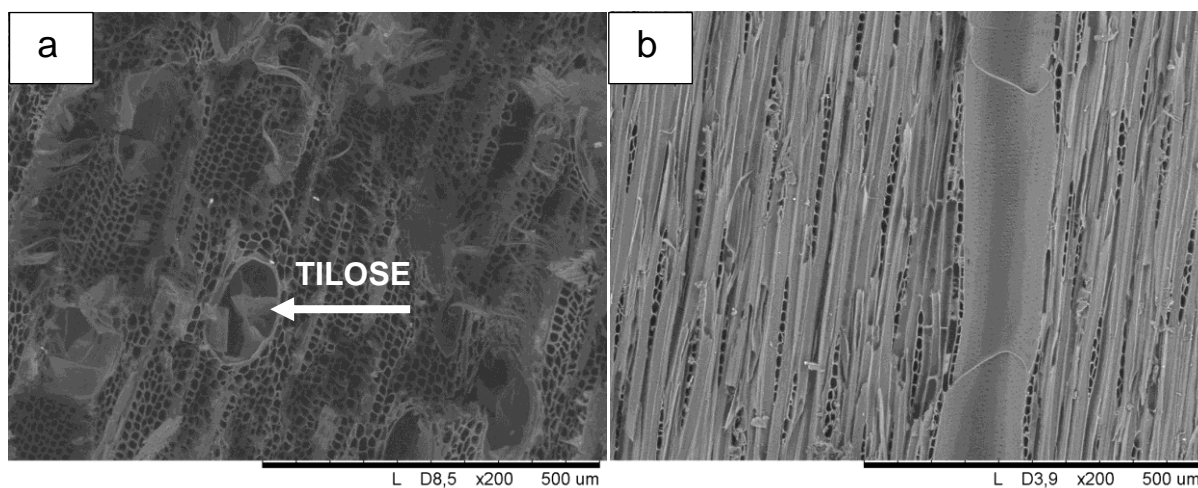


FIGURA 2.6 - FOTOMICROGRAFIAS EM MEV DAS SEÇÕES TRANSVERSAL (a) E LONGITUDINAL TANGENCIAL (b) DA MADEIRA DO TRATAMENTO TESTEMUNHA

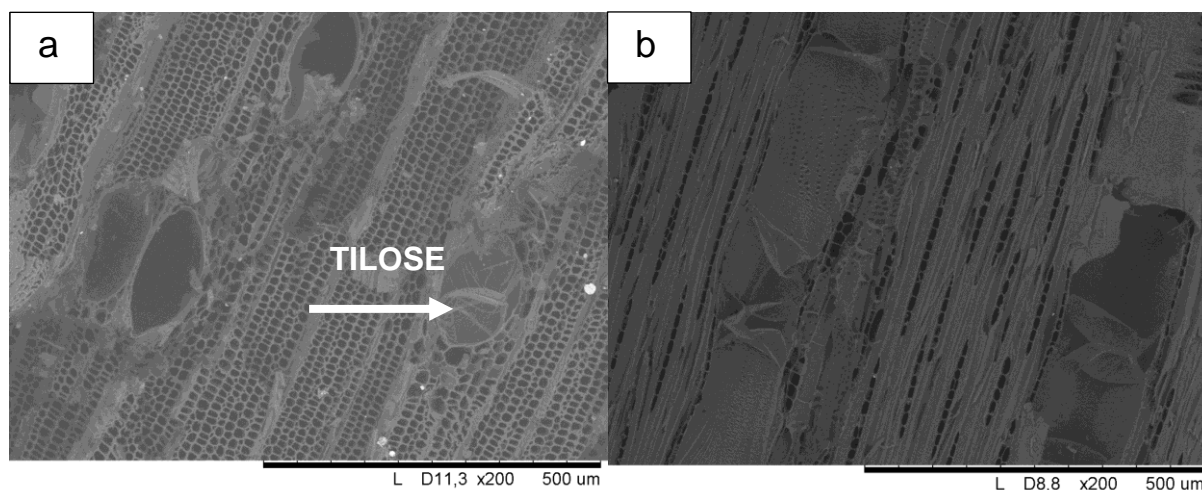


FIGURA 2.7 - FOTOMICROGRAFIAS EM MEV DAS SEÇÕES TRANSVERSAL (a) E LONGITUDINAL TANGENCIAL (b) DA MADEIRA DO TRATAMENTO 140°C

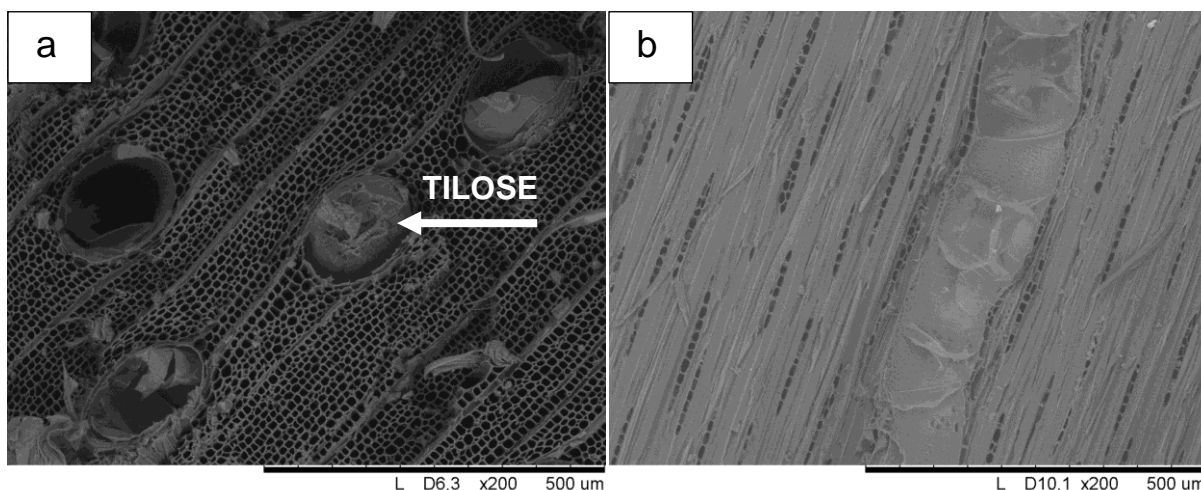


FIGURA 2.8 - FOTOMICROGRAFIAS EM MEV DAS SEÇÕES TRANVERSAL (a) E LONGITUDINAL TANGENCIAL (b) DA MADEIRA DO TRATAMENTO 160°C

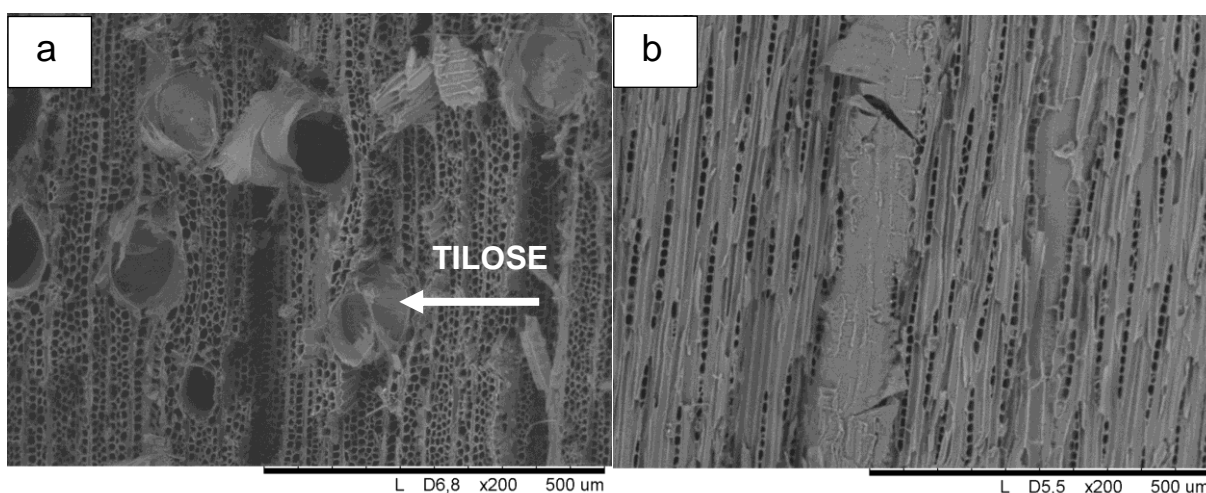


FIGURA 2.9 - FOTOMICROGRAFIAS EM MEV DAS SEÇÕES TRANVERSAL (a) E LONGITUDINAL TANGENCIAL (b) DA MADEIRA DO TRATAMENTO 180°C

A permanência das tiloses indica que possíveis alterações na permeabilidade da madeira, decorrentes do processo de modificação térmica, não estão relacionadas com a modificação da permeabilidade dos vasos. Contudo, sabe-se que a parede celular torna-se mais porosa, ou menos densa, por causa da perda de massa dos elementos estruturais, o que pode tornar-se tema de investigação futura sobre a permeabilidade da madeira modificada termicamente.

A análise das imagens da seção longitudinal tangencial também não revelou alterações significativas na estrutura dos tecidos, corroborando com os resultados

obtidos por outros autores (WINANDI; ROWELL, 1984; BOONSTRA *et al.*, 2006a, 2006b; MBURU *et al.*, 2007; LENGOWSKI, 2011).

Embora as imagens de MEV possuam qualidade maior do que as de microscopia óptica, o fato da madeira modificada termicamente tornar-se mais friável (especialmente do tratamento 180°C) prejudicou sensivelmente a análise qualitativa dessas imagens. Isto ocorre porque, em alguns casos, tornou-se difícil julgar se uma possível alteração na estrutura do tecido foi decorrente do efeito do tratamento ou do preparo da amostra. Sugere-se a elaboração de metodologia que permita a melhor análise das imagens de madeira modificada termicamente em MEV.

5.1.3 Microscopia óptica

5.1.3.1 Fibras

Na TABELA 2.1 encontram-se as médias de comprimento, largura total, largura do lume e espessura de parede das fibras por tratamento, obtidos da tábua 1.

TABELA 2.1 - MÉDIAS DAS DIMENSÕES DAS FIBRAS OBTIDAS DA TÁBUA 1

TRATAMENTOS	COMPRIMENTO (μm)	LARGURA TOTAL (μm)	LARGURA DO LUME (μm)	ESPESSURA DE PAREDE (μm)
Testemunha	1061 (18%)	20,94 (15%)	12,16 (24%)	4,39 (23%)
140°C	1201 (20%)	21,94 (12%)	13,67 (18%)	4,13 (18%)
180°C	1097 (15%)	21,34 (17%)	13,30 (24%)	4,02 (26%)
Teste de Bartlett	1,05 ^{ns}	1,04 ^{ns}	1,02 ^{ns}	1,04 ^{ns}
ANOVA – Teste F	2,98 ^{ns}	0,55 ^{ns}	0,18 ^{ns}	0,96 ^{ns}

Números entre parênteses referem-se ao coeficiente de variação. n.s.: não significativo em nível de 5%.

De acordo com os dados do teste de Bartlett apresentados na TABELA 2.1, não houve diferença estatisticamente significativa entre as variâncias dos

tratamentos para todas as mensurações realizadas para as fibras. Desta forma, procedeu-se a ANOVA normalmente.

De acordo com os resultados do teste F, o comprimento, largura total, largura do lume e espessura da parede das fibras entre todos os tratamentos não apresentou diferença estatisticamente significativa, com 95% de confiança. Pelo menos para a tábua 1, o efeito da modificação térmica nas dimensões das fibras da madeira de *Eucalyptus grandis* não foi significativo.

Na TABELA 2.2 encontram-se as mesmas análises apresentadas anteriormente, porém correspondentes à tábua 2.

TABELA 2.2 - MÉDIAS DAS DIMENSÕES DAS FIBRAS OBTIDAS DA TÁBUA 2

TRATAMENTOS	COMPRIMENTO (μm)	LARGURA TOTAL (μm)	LARGURA DO LUME (μm)	ESPESSURA DE PAREDE (μm)
Testemunha	1179 (13%)	20,33 (16%)	11,17 (27%)	4,58 (19%)
160°C	1067 (19%)	21,32 (15%)	11,94 (21%)	4,69 (22%)
180°C	1123 (16%)	22,93 (23%)	14,59 (31%)	4,17 (22%)
Teste de Bartlett	1,03 ^{ns}	1,13*	1,12*	1,01 ^{ns}
ANOVA - Teste F	2,26 ^{ns}	-	-	1,91 ^{ns}
Teste H	-	2,67 ^{ns}	5,77 ^{ns}	-

Números entre parênteses referem-se ao coeficiente de variação. n.s.: não significativo em nível de 5%. *significativo em nível de 5%.

De acordo com os resultados do teste de Bartlett apresentados na TABELA 2.2, apenas os resultados de comprimento e espessura de parede das fibras apresentaram variâncias estatisticamente iguais (95% de confiança), possibilitando a ANOVA.

Conforme o resultado do teste F, não houve diferença estatisticamente significativa entre o comprimento e a espessura da parede das fibras dos tratamentos Testemunha, 160 e 180°C. Este resultado foi igual àquele obtido na

tábua 1, demonstrando que não houve efeito da modificação térmica nessas dimensões das fibras de *Eucalyptus grandis*.

De acordo com o teste de Bartlett, as variâncias das larguras total e do lume dos tratamentos não foram homogêneas com 95% de confiança, impossibilitando a aplicação da ANOVA. Aplicou-se, então, o teste H, e o mesmo revelou que não houve diferença com 95% de confiança entre as medianas dos tratamentos Testemunha, 160 e 180°C.

Conforme as TABELAS 2.1 e 2.2, os resultados obtidos para as medidas das fibras de *Eucalyptus grandis* não foram estatisticamente diferentes, provando não haver influência significativa da modificação térmica nas dimensões das fibras da madeira.

5.1.3.2 Vasos

Não foi possível obter lâminas histológicas da seção transversal da madeira modificada termicamente a 160 e 180°C, por causa da friabilidade do material face à navalha do micrótomo, o que impossibilitou a análise dos vasos entre todos os tratamentos. Assim, foi possível coletar os dados das medidas dos vasos apenas para a madeira dos tratamentos Testemunha e 140°C, oriundos da tábua 1. Na TABELA 2.3 encontram-se as médias de diâmetro de vaso dos tratamentos Testemunha e 140°C.

TABELA 2.3 - DIÂMETROS DE VASO DOS TRATAMENTOS TESTEMUNHA E 140°C – TÁBUA 1

TRATAMENTOS	DIÂMETRO DE VASO	
	Média (µm)	Coeficiente de variação (%)
Testemunha	115,94	29,29
140°C	127,06	32,28

Como foram comparados apenas dois tratamentos, a análise estatística utilizada foi diferente daquela descrita na metodologia. Inicialmente, aplicou-se um teste F (95% de confiança) para comparação dos desvios padrão dos tratamentos,

em que o calculado ($F_c=0,69^{ns}$) demonstrou que não houve diferença estatisticamente significativa entre eles. Em seguida, aplicou-se o teste t (95% de confiança) para a comparação das médias, e o mesmo revelou que não houve diferença estatisticamente significativa entre as médias dos tratamentos ($t_c = -1,04^{ns}$). O efeito da modificação térmica no diâmetro dos vasos não foi significativo, pelo menos para o tratamento a 140°C.

5.1.3.2 Raios

Na TABELA 2.4 encontram-se os resultados da mensuração dos raios dos tratamentos Testemunha, 140 e 180°C, oriundos da tábua 1.

TABELA 2.4 - MÉDIAS DE ALTURA E LARGURA DOS RAIOS POR TRATAMENTO, TÁBUA 1

TRATAMENTOS	ALTURA DOS RAIOS (μm)	LARGURA DOS RAIOS (μm)
Testemunha	269,82 (46%)	13,42 (31%)
140°C	295,43 (40%)	11,80 (26%)
180°C	267,43 (37%)	9,90 (22%)
Teste de Bartlett	1,02 ^{ns}	1,15 ^{**}
ANOVA – Teste F	0,46 ^{ns}	-
Teste H	-	13,33 ^{**}

Números entre parênteses referem-se ao coeficiente de variação. n.s.: não significativo em nível de 5%. **significativo em nível de 1%.

De acordo com o teste de Bartlett apresentado na TABELA 2.4, apenas os resultados da altura dos raios apresentaram variâncias estatisticamente iguais (95% de confiança), permitindo a ANOVA. Conforme o resultado do teste F, não houve diferença estatisticamente significativa entre as médias de altura dos raios dos tratamentos.

No entanto, as variâncias dos tratamentos para a medida de largura dos raios não foram homogêneas com 99% de confiança, impossibilitando a aplicação

da ANOVA. Utilizou-se o teste H para análise das medianas, e o mesmo revelou que houve diferença significativa com 99% de confiança entre os tratamentos Testemunha, 140 e 180°C.

A média da largura dos raios decresceu significativamente com a modificação térmica, obtendo-se a maior média na madeira original (13,42 μm) e a menor média no tratamento 180°C (9,90 μm). Como descrito anteriormente, informações bibliográficas sobre a anatomia da madeira modificada termicamente são escassas. Porém, analisando-se criteriosamente a pouca literatura disponível, acredita-se que a redução da largura dos raios não encontre o seu efeito principal nos tratamentos, mas sim na contração da madeira.

Ressalta-se que a largura dos raios é mensurada na face tangencial, exatamente a que ocorre a maior contração da madeira (KOLLMANN; CÔTÉ JUNIOR, 1964; STAMM, 1964; TSOUKIS, 1991), e que a madeira dos tratamentos 140 e 180°C perdeu mais água de constituição do que a da Testemunha, induzindo a maior contração.

Na TABELA 2.5 encontram-se os resultados da mensuração dos raios dos tratamentos Testemunha, 160 e 180°C, oriundos da tábua 2.

TABELA 2.5 - MÉDIAS DE ALTURA E LARGURA DOS RAIOS POR TRATAMENTO, TÁBUA 2

TRATAMENTOS	ALTURA DOS RAIOS (μm)	LARGURA DOS RAIOS (μm)
Testemunha	230,91 (31%)	10,51 (27%)
160°C	234,16 (35%)	10,10 (23%)
180°C	288,24 (40%)	9,63 (17%)
Teste de Bartlett	1,08 ^{ns}	1,11*
ANOVA - Fc	3,10 ^{ns}	-
Teste H	-	0,64 ^{ns}

Números entre parênteses referem-se ao coeficiente de variação. n.s.: não significativo em nível de 5%. *significativo em nível de 5%.

O comportamento da altura dos raios da tábuia 2 foi igual ao da tábuia 1, conforme anteriormente discutido. A suposição do resultado da largura dos raios da tábuia 1 ganha mais força com a análise do resultado da tábuia 2. As medianas das larguras dos raios da tábuia 2 não diferiram significativamente, de acordo com o teste H. Nota-se que o comportamento em ambas as tábuas é o mesmo (a largura dos raios diminui com a severidade do tratamento), entretanto, a diferença ocorrida na tábuia 2 não foi detectável pela análise estatística, ao passo que o mesmo não ocorreu na tábuia 1.

Compreende-se que a utilização de apenas duas repetições (tábuas) não permite chegar-se a resultados conclusivos. No entanto, o objetivo da metodologia empregada foi satisfeito para a realização de uma análise preliminar, valendo-se da análise quantitativa utilizando microscopia óptica, e incentivar pesquisas futuras sobre o efeito da modificação térmica na anatomia da madeira.

5.2 QUÍMICA DA MADEIRA

5.2.1 Holocelulose, lignina insolúvel e extrativos totais

A discussão dos resultados da química da madeira foi dividida em duas etapas, em que na primeira foram apresentadas as médias dos teores de holocelulose, lignina insolúvel e extrativos totais, que se encontram apresentadas na TABELA 2.6. Na segunda parte foram apresentadas as médias da solubilidade obtidas dos diferentes extratores e do teor de cinzas (TABELA 2.7).

As médias de holocelulose e lignina insolúvel do tratamento Testemunha encontram-se dentro da amplitude de resultados obtidos em outros trabalhos (KIMO, 1986; MOCELIN *et al.*, 2002; SILVA *et al.*, 2005; MAGATON *et al.*, 2006; SANTOS; SANSÍGOLO, 2007; SANTANA, 2009), ora sendo superiores e ora inferiores, como era de se esperar, dados os diferentes fatores que influenciam na composição química da madeira (idade e sítio, por exemplo).

Apenas a média do teor de extrativos totais obtida, 2,22%, encontra-se abaixo daquelas mencionadas na literatura consultada. Como o material foi coletado de uma empresa de polpa e papel, em que o teor de extrativos é indesejável nestes

processos de produção, supõe-se que o material genético possa ter sido trabalhado buscando-se reduzir a sua quantidade na madeira.

TABELA 2.6 - RESULTADOS DOS TEORES DE HOLOCELULOSE, LIGNINA INSOLÚVEL E EXTRATIVOS TOTAIS POR TRATAMENTO

TRATAMENTOS	HOLOCELULOSE (%)	LIGNINA INSOLÚVEL (%)	EXTRATIVOS TOTAIS (%)
Testemunha	69,38 a (2%)	28,31 b (3%)	2,22 b (26%)
140°C	67,51 b (3%)	28,71 b (4%)	3,60 b (28%)
160°C	53,41 c (2%)	27,61 b (6%)	19,04 a (8%)
180°C	52,80 c (2%)	31,21 a (6%)	15,85 a (9%)
Teste de Bartlett	1,16 ^{ns}	1,21 ^{ns}	1,24 ^{ns}
ANOVA – Teste F	415,79**	10,90**	494,30**

Números entre parênteses referem-se ao coeficiente de variação. Dentro de cada coluna, as médias seguidas de pelo menos uma letra igual não diferem significativamente em nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey. n.s.: não significativo em nível de 5%. **significativo em nível de 1%.

Comparando-se os resultados do tratamento 160°C com aqueles obtidos por Lengowski (2011) (que trabalhou apenas com esta temperatura), observou-se que as médias de holocelulose e lignina foram menores, respectivamente, 5,73 e 2,46 pontos percentuais. No entanto, o teor de extrativos totais foi superior em 9,25 pontos percentuais. Apesar de terem sido utilizados os mesmos processo, equipamento e espécie em ambos os trabalhos, são muitos os fatores que podem ter contribuído para a obtenção de resultados tão discrepantes, tais como a origem da madeira (idade, local, material genético, etc.) e as variáveis do processamento.

Conforme a literatura consultada (FENGEL; WEGENER, 1989; SUNDQVIST, 2004; ESTEVES *et al.*, 2008; ESTEVES *et al.*, 2011) as temperaturas utilizadas nos processos de modificação térmica não foram suficientes para causar degradação significativa da celulose.

Esteves *et al.* (2011) afirmaram que a celulose de *Pinus pinaster* foi pouco degradada em processos a 190°C, utilizando-se calor úmido, e que resultaram em perdas de massa inferiores a 6,7%. Esteves *et al.* (2008) chegaram a mesma conclusão a respeito da celulose de *Eucalyptus globulus* processado entre 190 e 200°C, também com calor úmido.

Não foi possível avaliar a perda de massa da madeira deste trabalho pela metodologia utilizada, porém, resultados obtidos na literatura ajudam a compreender o efeito dos tratamentos na perda de massa da madeira modificada termicamente de *Eucalyptus grandis*.

Batista *et al.* (2011) obtiveram perda de massa média de 5,04% para o tratamento menos severo, a 200°C pelo período de uma hora. Brito *et al.* (2006), obtiveram perdas de massa de 2,78, 4,07 e 5,19%, respectivamente para tratamentos a 140, 160 e 180°C. Ou seja, as perdas de massa relatadas na literatura, mesmo para tratamentos mais severos do que os ora utilizados, foram inferiores aos 6,7% estabelecidos por Esteves *et al.* (2011), quando já ocorre degradação da celulose.

Assim, de acordo com a análise das informações da literatura e das condições de processamento utilizadas, a discussão dos dados partiu do pressuposto de que a degradação da celulose de *Eucalyptus grandis* foi negligenciável. Desta forma, a diferença do teor de holocelulose entre os tratamentos foi atribuída basicamente à perda de massa de hemiceluloses, que são os primeiros constituintes da parede celular a degradarem-se frente à ação térmica (STAMM 1964; FENGEL; WEGENER, 1989; WEILAND; GUYONNET, 2003; SUNDQVIST, 2004; MBURU *et al.*, 2007; PINHEIRO *et al.* 2008).

O tratamento Testemunha apresentou a maior média de teor de holocelulose, seguido pelos tratamentos 140, 160 e 180°C, em que não se comprovou diferença significativa entre as médias dos dois últimos. A modificação térmica foi significativa na degradação das hemiceluloses, mesmo para a menor redução, obtida pelo tratamento 140°C, de 2,7% (ou 1,87 pontos percentuais). Os tratamentos 160 e 180°C sofreram reduções severas, de 23,0% (15,97 pontos percentuais) e 23,9% (16,58 pontos percentuais), respectivamente.

O resultado obtido para o teor de holocelulose está em conformidade com a literatura, em que a 140°C já ocorre degradação significativa das hemiceluloses (SUNDQVIST, 2004). Conforme Finnish Thermowood Association (2003), com as modificações químicas observadas a essa temperatura já ocorrem alterações desejáveis nas propriedades da madeira.

Quanto ao teor de lignina insolúvel, não se comprovou diferença estatisticamente significativa entre as médias dos tratamentos Testemunha, 140 e 160°C. Porém, a média do tratamento 180°C diferiu daquelas dos demais tratamentos. De acordo com Fengel e Wegener (1989), o teor aparente de lignina na madeira começa a aumentar a 140-150°C, no entanto, este fenômeno teve início apenas a 180°C para as condições de processo ora utilizadas. Este resultado está de acordo com Sundqvist (2004), em que a temperatura de 180°C é exatamente aquela em que ocorre a transição entre a degradação “pequena” e a “forte” das hemiceluloses (FIGURA 2.3).

Depreende-se que a 180°C a degradação das hemiceluloses já está em fase avançada, proporcionalmente à da lignina, fazendo com que a proporção desta aumente na parede celular, explicando o porquê de o teor de lignina insolúvel ter aumentado neste tratamento. O resultado obtido está de acordo com aqueles de outros autores (KANDEM *et al.*, 2002; ESTEVES *et al.*, 2008; ESTEVES *et al.*, 2011; MOHAREB *et al.*, 2012).

Embora as médias do teor de lignina insolúvel dos tratamentos 140 e 160°C não tenham diferido estatisticamente do tratamento Testemunha, é conhecido que àquelas temperaturas também ocorre degradação da lignina (FENGEL; WEGENER, 1989; SUNDQVIST, 2004; ESTEVES *et al.*, 2008; ESTEVES *et al.*, 2011). No entanto, tal degradação foi pequena, proporcionalmente à degradação das hemiceluloses e ao aumento do teor de extrativos, fazendo com que, aparentemente, o teor de lignina insolúvel fosse igual ao da madeira original.

Apesar de a média do teor de extrativos totais do tratamento 140°C (3,60%) ter sido 1,6 vezes maior do que a do Testemunha (2,22%), ambas não diferiram significativamente entre si. Porém, com base nos resultados de solubilidade (TABELA 2.7) acredita-se que elas sejam diferentes. Algum problema relativo ao controle da análise química levou estes dois tratamentos a apresentarem

coeficientes de variação altos (26 e 28%), o que prejudicou a análise estatística. Embora não tenha sido detectada diferença entre as médias, uma diferença absoluta de 1,38 pontos percentuais para o teor de extrativos totais é considerável.

Contudo, foi indiscutível a diferença do teor de extrativos totais entre os tratamentos 160 e 180°C em relação à Testemunha. Houve um aumento de 8,6 e 7,1 vezes no teor de extrativos dos tratamentos 160 e 180°C, respectivamente. As médias de ambos, porém, não diferiram estatisticamente.

O teor de extrativos totais da madeira modificada termicamente aumentou em decorrência da formação de subprodutos derivados da degradação das hemiceluloses e lignina, conforme consta na literatura (STAMM, 1964; FENGEL; WEGENER; 1989; SUDQVIST, 2004; HAKKOU *et al.*, 2006; ESTEVES *et al.*, 2008; ESTEVES *et al.*, 2011; MOHAREB *et al.*, 2012). Maiores discussões sobre os resultados dos diferentes tipos de extratores foram realizadas no item 5.2.2, a seguir.

Os resultados na análise química da madeira modificada termicamente a 180°C reforçam a ideia de outros autores, de que o processo torna a madeira um novo produto em relação à espécie que o originou. Ao considerar-se a composição química como uma característica inerente a espécie, os resultados dos teores de holocelulose, lignina insolúvel e extrativos totais do tratamento 180°C foram todos diferentes da madeira original, levando-se à conclusão de que realmente se trata de um novo produto. Seguindo-se a mesma linha de entendimento, as madeiras dos tratamentos 140 e 160°C também se tornam novos produtos, porém menos modificados quimicamente do que a do tratamento 180°C.

É sensorialmente notável que a madeira modificada termicamente é um produto diferente da madeira que a originou, contudo, compreende-se que a mudança física é uma resposta da modificação química ocorrida.

Na FIGURA 2.10 encontra-se o gráfico dos teores de holocelulose, lignina insolúvel e extrativos totais, de acordo com o tratamento.

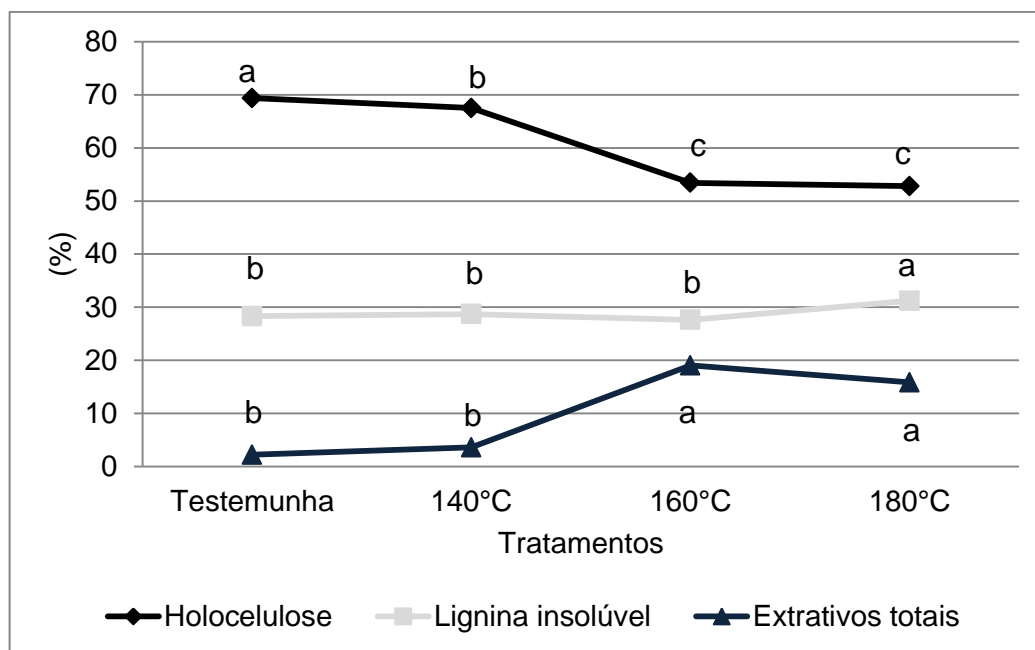


FIGURA 2.10 - TEORES DE HOLOCELULOSE, LIGNINA INSOLÚVEL E EXTRATIVOS TOTAIS POR TRATAMENTO

Analisando-se a FIGURA 2.10 nota-se que os teores de holocelulose e extrativos totais são perfeitamente antagônicos até o tratamento 160°C, ou seja, quando o teor de holocelulose é maior (Testemunha) o teor de extrativos totais é menor. Como o teor de lignina não foi estatisticamente diferente entre estes três tratamentos, depreende-se que o aumento do teor de extrativos foi derivado principalmente da degradação das hemiceluloses, que se transformaram em outros compostos.

Esperava-se que o teor de holocelulose fosse estatisticamente menor no tratamento 180 do que no 160°C, porém isto não ocorreu. No entanto, o teor de lignina insolúvel do tratamento 180°C foi superior ao do 160°C e, ao contrário, o teor absoluto de extrativos totais. Estes resultados comprovam que, o aumento aparente do teor de lignina insolúvel do tratamento 180°C foi em razão do decréscimo do teor de extrativos totais que, a essa temperatura, foram volatilizados da madeira.

5.2.2 Solubilidade e teor de cinzas

Na TABELA 2.7 encontram-se os resultados das solubilidades nos extratores água fria, água quente, etanol:tolueno, NaOH a 1%, além do teor de cinzas.

TABELA 2.7 - MÉDIAS DE SOLUBILIDADE DE ACORDO COM O EXTRATOR E TEOR DE CINZAS POR TRATAMENTO

TRATAMENTOS	(%)				
	ÁGUA FRIA	ÁGUA QUENTE	ETANOL: TOLUENO	NaOH a 1%	CINZAS
Testemunha	1,35 C (13%)	1,49 dB (12%)	1,94 A (20%)	12,38 c (11%)	0,16 bc (15%)
140°C	2,54 C (3%)	3,02 cB (5%)	3,16 A (26%)	18,77 b (13%)	0,15 c (4%)
160°C	10,02 C (12%)	12,53 aB (3%)	16,69 A (12%)	33,81 a (12%)	0,20 a (11%)
180°C	3,88 C (7%)	6,02 bB (4%)	15,64 A (14%)	34,48 a (13%)	0,19 ab (9%)
Teste de Bartlett	5,59**	1,31 ^{ns}	2,01**	1,44 ^{ns}	1,49 ^{ns}
ANOVA - Fc	-	2349,92**	-	65,33**	8,64**
Teste H	21,6**	-	19,41**	-	-

Números entre parênteses referem-se ao coeficiente de variação. Médias seguidas de pelo menos uma mesma letra minúscula em uma coluna, ou letra maiúscula em uma linha, não diferem significativamente em nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey. n.s.: não significativo em nível de 5%. **significativo em nível de 1%.

As médias de solubilidade em água fria, água quente, etanol:tolueno, NaOH a 1% e teor de cinzas do tratamento Testemunha encontram-se dentro da amplitude de resultados obtidos por outros trabalhos (KIMO, 1986; MOCELIN *et al.*, 2002; MARON; NEVES, 2004; TRUGILHO *et al.*, 2007; SILVÉRIO, 2008; SANTANA, 2009), ora sendo superiores e ora inferiores, como era de se esperar, dados os diferentes fatores que influenciam na composição química da madeira (idade e sítio, por exemplo).

O teste de Bartlett (99% de confiança) revelou que as variâncias dos tratamentos nas análises de solubilidade em água fria e etanol:tolueno foram significativamente diferentes entre si, o que impossibilitou a ANOVA. Contudo, o teste H revelou que existe diferença estatisticamente significativa (99% de confiança) entre as medianas dos tratamentos para os dois extratores. Para a diferenciação das medianas entre os tratamentos utilizou-se o gráfico de caixas, conforme as FIGURAS 2.11 e 2.12.

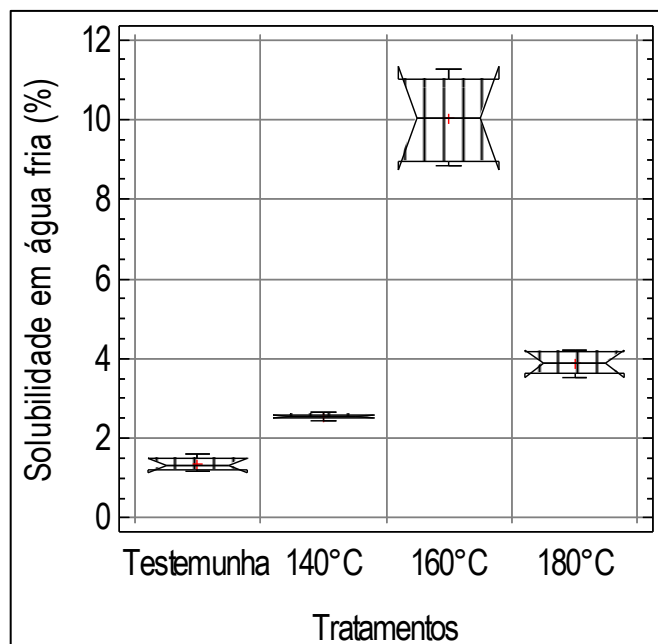


FIGURA 2.11 - DIFERENCIAÇÃO DE MEDIANAS DE SOLUBILIDADE EM ÁGUA FRIA ENTRE OS TRATAMENTOS

Como pode ser observado, não houve sobreposição das áreas dos entalhes das caixas entre os tratamentos, significando que todas as medianas foram estatisticamente diferentes, com 95% de confiança.

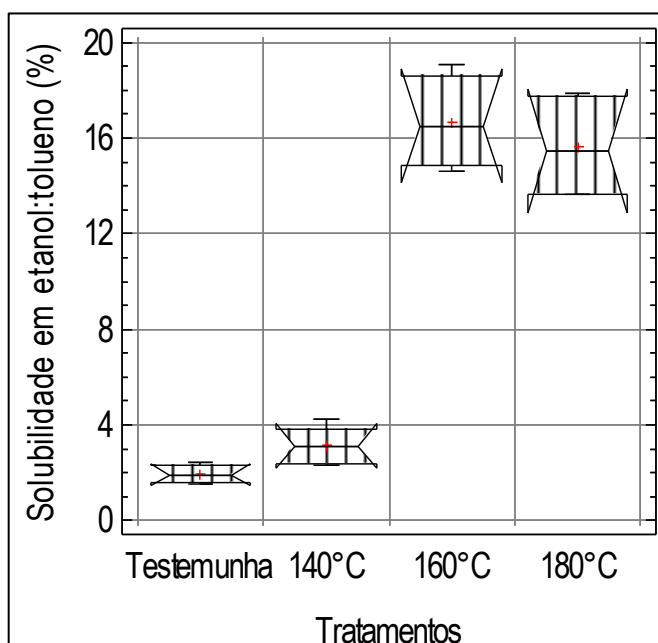


FIGURA 2.12 - DIFERENCIAÇÃO DE MEDIANAS DE SOLUBILIDADE EM ETANOL:TOLUENO ENTRE OS TRATAMENTOS

Da mesma forma foi realizado para a solubilidade em etanol:tolueno. Nota-se a sobreposição das áreas dos entalhes das caixas dos tratamentos 160 e 180°C,

indicando que não houve diferença estatisticamente significativa entre as medianas destes tratamentos (95% de probabilidade) para o extrator etanol:tolueno. O mesmo não pode ser mencionado das medianas dos tratamentos Testemunha e 140°C, que não foram estatisticamente iguais entre si, e ambos também diferiram dos tratamentos 160 e 180°C.

Para a análise em água quente foi possível realizar o teste de médias, em que estas foram diferentes entre si em todos os tratamentos. As extrações em água obtiveram o mesmo comportamento, em que o tratamento Testemunha apresentou a menor média, seguido pelos tratamentos 140, 180 e 160°C.

Na FIGURA 2.13 são apresentadas as médias por tratamento, de acordo com estes três extratores. Nota-se a mesma tendência, em que as médias aumentaram até o tratamento 160°C, decrescendo no tratamento 180°C. Posteriormente, realizou-se outra análise, avaliando-se a capacidade de extração dos diferentes extratores, por tratamento, a qual revelou que existe diferença estatisticamente significativa (F calculado= 162,89**) entre a fração extraída, de acordo com o extrator utilizado, para um mesmo tratamento. Comprovou-se que o etanol:tolueno possui a maior capacidade de extração, seguido por água quente e água fria.

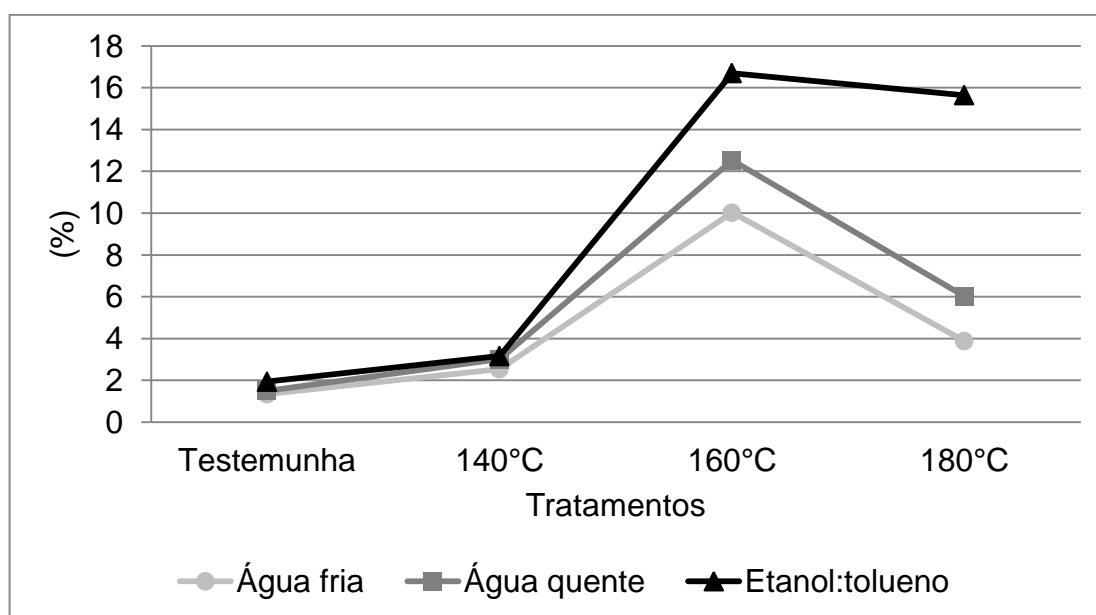


FIGURA 2.13 - SOLUBILIDADE EM ÁGUA FRIA, ÁGUA QUENTE E ETANOL:TOLUENO POR TRATAMENTO

Conforme Kimo (1986), a utilização de água quente como extrator de madeira de *Eucalyptus grandis* solubiliza as mesmas substâncias que a água fria, porém extrai frações adicionais de polissacarídeos mediante a hidrólise, notadamente, hemiceluloses. No presente trabalho a fração adicional extraída em água quente foi estatisticamente significativa.

Esperava-se que a fração extraída em etanol:tolueno fosse superior àquelas extraídas em água fria e água quente. Isto, porque a mistura de solventes orgânicos possui capacidade de solubilizar substâncias que não o são em água (gorduras, ácidos graxos, ésteres de esteril, esteróis, esteroides e álcoois de cadeia longa), além de também solubilizar (em menor ou maior grau) substâncias que também o são em água (compostos fenólicos, glicosídeos, açúcares, amido, proteínas e sais inorgânicos) (SJÖSTROM, 1993; HOLMBOM, 1998; CRUZ *et al.*, 2006; ESTEVES *et al.*, 2008; SILVÉRIO, 2008).

Kimo (1986) afirmou que a madeira de *Eucalyptus grandis* possui pequena quantidade de extrativos solúveis em água. Alguns autores (BARBOSA *et al.*, 2005; CRUZ *et al.*, 2006; SILVÉRIO, 2008) constataram que a madeira de *Eucalyptus grandis* naturalmente apresenta maior quantidade de extrativos solúveis apenas em solventes orgânicos, tais como esteroides, ácidos graxos, álcoois de cadeia longa e ésteres.

Analisando-se a FIGURA 2.13 nota-se que os comportamentos das solubilidades em água fria e água quente são proporcionalmente os mesmos, em que pese que a água quente possua maior capacidade de extração, conforme discutido anteriormente. Porém, a solubilidade em etanol:tolueno apresentou proporcionalidade diferente de comportamento para os tratamentos 160 e 180°C, como pode-se notar na maior angulação (em relação às curvas de água fria e quente) entre os pontos 140 e 160°C, e na menor angulação entre os pontos 160 e 180°C.

Houve aumento de 13,54 pontos percentuais da fração extraída com etanol:tolueno a 160°C em relação ao tratamento 140°C, ao passo que para água fria e água quente este aumento foi de, respectivamente, 7,48 e 13,53 pontos percentuais. Isto indica que a 160°C houve o aumento da produção de extrativos

solubilizados em etanol:tolueno, e que não o são (ou o são menos) em água, originados da degradação das hemiceluloses e lignina.

Houve decréscimo de 1,05 pontos percentuais da fração extraída com etanol:tolueno a 180°C em relação ao tratamento 160°C, enquanto para água fria e água quente este decréscimo foi de, respectivamente, 6,44 e 6,51 pontos percentuais. Depreende-se que, a 180°C existe desequilíbrio entre a volatilização e a produção de novos componentes na madeira modificada termicamente.

Da mesma forma, conclui-se que os extrativos solubilizados em etanol:tolueno volatilizam-se menos a 180°C do que aqueles solúveis em água. A questão dos extrativos da madeira de *Eucalyptus* modificada termicamente é complexa, em que os extrativos originais são completamente removidos, dando-se origem a novos compostos originados pela degradação das hemiceluloses e lignina (nas temperaturas utilizadas neste trabalho) (ESTEVES *et al.*, 2008; 2011).

Na FIGURA 2.14 encontra-se o gráfico de solubilidade em NaOH a 1%.

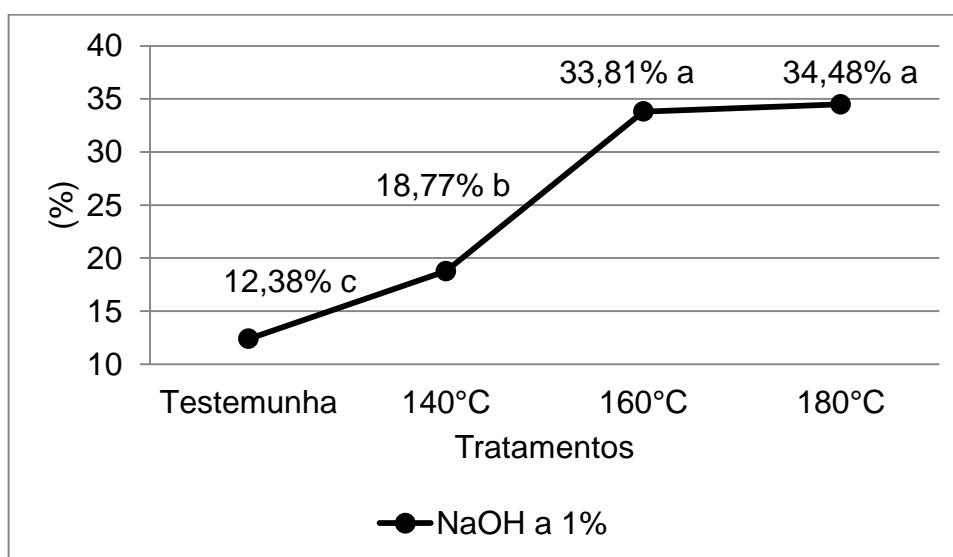


FIGURA 2.14 - SOLUBILIDADE EM NaOH a 1% POR TRATAMENTO

A média do tratamento Testemunha encontra-se dentro do intervalo de 7,66 a 14,63% obtido por Mocelin *et al.* (2002) para madeira de *Eucalyptus grandis* aos 24 anos oriunda da mesma região daquela do presente trabalho. A média também se encontra dentro do intervalo de 11,7 a 17,0% obtido por Maron e Neves (2004),

porém, foi inferior aos 14,04% obtidos por Barrichelo e Brito¹⁴ (1983) citados por Kimo (1986).

Trugilho *et al.* (2007) estudaram a madeira de 15 clones de híbridos e espécies puras (dentre eles três clones de *Eucalyptus urophylla* x *Eucalyptus grandis*) de 8,5 anos, plantados em Minas Gerais. A amplitude das médias de solubilidade em NaOH a 1%, entre 18,28 e 24,63%, foram superiores àquelas dos tratamentos Testemunha e 140°C.

Embora os resultados tenham mostrado que houve diferença entre a solubilidade em NaOH a 1% dos tratamentos Testemunha e 140°C, ao compararem-se os resultados com aqueles obtidos por Trugilho *et al.* (2007), notou-se que mesmo um material com as hemiceluloses degradadas (140°C) pode apresentar resultados inferiores a de materiais naturais. Este resultado ressalta o efeito do material analisado (idade, espécie, híbrido, procedência do material genético, dentre outras) e das condições do sítio (solo, clima, adubação, espaçamento, por exemplo) na constituição química da madeira.

Nota-se na FIGURA 2.14 que a tendência apresentada pela solubilidade em NaOH a 1% é diferente das demais anteriormente discutidas, em que neste caso a fração extraída aumenta continuamente até o tratamento 180°C. Ressalta-se que as médias de solubilidade em NaOH a 1% dos tratamentos 160 e 180°C não foram estatisticamente diferentes entre si.

Além da fração solubilizada em água, o NaOH a 1% também solubiliza maiores quantidades de carboidratos de baixo peso molecular, hemiceluloses e celulose degradada. A solubilidade em NaOH a 1% indica a susceptibilidade de degradação da madeira por organismos xilófagos (por indicar a fração de substâncias nutritivas disponíveis), além de indicar o nível atual de degradação da fração extraída (KIMO, 1986; BRAND *et al.*, 2006; TRUGILHO *et al.*, 2007; EUCALYPTUS, 2012). Este último aspecto foi de particular interesse para a atual discussão.

As médias de solubilidade em NaOH a 1% apresentadas pelos tratamentos modificados termicamente mostraram que o grau de degradação das hemiceluloses

¹⁴ BARRICHELO, L.E.G.; BRITO, J.O. **Química da madeira**. Piracicaba, ESALQ, 1983.

aumentou até o tratamento 160°C, não havendo aumento significativo a 180°C. Isto indica que a diferença de 20°C entre estes tratamentos não foi suficiente para promover degradação significativa das hemiceluloses e demais carboidratos de baixo peso molecular, tampouco da celulose.

Esse resultado também ajuda a sustentar a hipótese levantada anteriormente, e embasada na literatura, de que as temperaturas utilizadas não foram suficientes para degradar a celulose (que é o polissacarídeo mais termo-resistente da parede celular), o que faria com que a solubilidade a 180°C fosse superior àquela a 160°C.

Na FIGURA 2.15 encontra-se o gráfico do teor médio de cinzas por tratamento. A média do tratamento Testemunha encontra-se dentro do intervalo de 0,03 a 0,44% obtido por Mocelin *et al.* (2002) para madeira de *Eucalyptus grandis* aos 24 anos oriunda da mesma região daquela do presente trabalho. Porém, encontra-se abaixo de outros materiais do mesmo gênero relatados na literatura (KIMO, 1986; TRUGILHO *et al.*, 2007; SANTANA, 2009).

As médias dos tratamentos 140 e 180°C não diferiram estatisticamente do Testemunha, indicando que o processo de modificação térmica possui pouco efeito na fração inorgânica da madeira. Apenas a média do tratamento 160°C foi superior a do Testemunha.

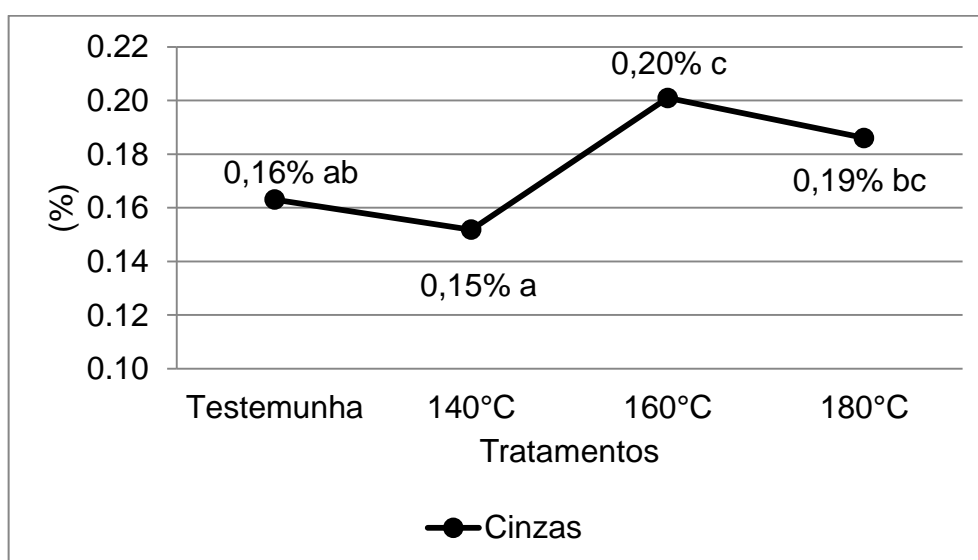


FIGURA 2.15 - TEOR MÉDIO DE CINZAS POR TRATAMENTO

A fração inorgânica presente na madeira, que dá origem ao teor de cinzas, é composta majoritariamente de cálcio, potássio e magnésio, na forma de carbonatos, fosfatos, silicatos e sulfatos (KOLLMANN; CÔTÉ JUNIOR, 1968; TSOUMIS, 1991; SJÖSTRÖM, 1993; SJÖSTRÖM; WESTERMARK, 1998). Estas substâncias pertencem ao grupo dos compostos inorgânicos conhecido como sais.

Os sais, em geral, possuem elevados pontos de fusão de ebulição, porque são compostos por moléculas que são unidas por ligações fortes, dependentes dos raios e cargas dos íons e cátions que os formam (SOUZA, 2012). Por exemplo, segundo a empresa BANDEIRANTE BRAZMO (2000), o ponto de fusão do carbonato de cálcio é 1200°C; ou seja, uma temperatura extremamente elevada.

Acredita-se que não tenha ocorrido perda de massa da fração inorgânica com as temperaturas utilizadas, o que também é reforçado pelos resultados obtidos. Pelo contrário, o tratamento 160°C aparentemente teve aumento do teor de cinzas em relação ao tratamento Testemunha. O ocorrido neste caso é o mesmo para o aumento aparente do teor de lignina insolúvel; em que a proporção da fração inorgânica no tratamento 160°C aumentou, em relação aos demais tratamentos, decorrente da maior perda de massa da fração orgânica.

6. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Do efeito da modificação térmica na estrutura anatômica da madeira de *Eucalyptus grandis*:

- A análise qualitativa utilizando microscopia eletrônica de varredura indicou que não houve alterações significativas na estrutura dos tecidos parenquimático e prosenquimático. Mesmo as tiloses permaneceram na madeira modificada termicamente à maior temperatura (180°C).
- Recomenda-se a realização de pesquisas com equipamento de maior capacidade, buscando-se analisar a madeira modificada termicamente em nível de pontoações e camadas da parede celular.
- Sugere-se a realização de pesquisas com as mesmas amostras, antes e depois da modificação térmica, para facilitar a análise do efeito do processo na anatomia da madeira.
- Quantitativamente não foram observadas alterações das dimensões das fibras, diâmetro dos vasos e altura dos raios. O efeito na variação da largura dos raios requer a realização de pesquisas futuras, com metodologia aprimorada, para maior elucidação.
- Indica-se o estudo de alterações da permeabilidade da parede celular, decorrentes da perda de massa.

Do efeito da modificação térmica na composição química da madeira de *Eucalyptus grandis*:

- O teor de holocelulose diminuiu significativamente até a temperatura de 160°C, mantendo-se estável a 180°C, enquanto o teor aparente de lignina insolúvel aumentou significativamente apenas a 180°C.
- O teor de extrativos totais aumentou nas temperaturas de 160 e 180°C em relação à madeira original, porém, o teor observado no tratamento 180°C decresceu em relação ao 160°C, causado por volatilização. O mesmo comportamento foi observado nas extrações com água fria, água quente e etanol:tolueno.

- A degradação térmica das hemiceluloses, que se transformaram em novos compostos, foi a principal responsável pelo aumento do teor de extrativos nos tratamentos 160 e 180°C.
- A solubilidade em NaOH a 1% aumentou até a temperatura de 160°C, indicando que o tratamento 180°C não foi suficiente para promover o aumento da degradação das hemiceluloses e, tampouco, a degradação da celulose a essas temperaturas.
- Não houve efeito significativo do processo na alteração do teor de cinzas da madeira.

REFERÊNCIAS

- ALFONSO, V. A. **Caracterização anatômica do lenho e da casca das principais espécies de *Eucalyptus* L'Hérit. cultivadas no Brasil**. 188 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Biociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1987.
- ALZATE, S. B. A. **Caracterização da madeira de árvores de clones de *Eucalyptus grandis*, *E. saligna* e *E. grandis* x *urophylla***. 133 f. Tese (Doutorado em Recursos Florestais) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.
- ANDERSSON, S.; SERIMAA, R.; VÄÄNÄNEN, T.; PAAKKARI, T.; JÄMSÄ, S.; VIITANIEMI, P. X-ray scattering studies of thermally modified Scots pine (*Pinus sylvestris* L.). **Holzforschung**, Berlin/New York, v. 59, n. 4, p. 422-427, 2005.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL (BRACELPA). **Relatório estatístico florestal 2007**. Disponível em: <http://www.ipef.br/estatisticas/relatorios/Bracelpa-Relatorio_Estatistico_Florestal-2007.pdf>. Acesso em: 16/11/2010.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DOS PRODUTORES DE FLORESTAS PLANTADAS (ABRAF). **Anuário estatístico da ABRAF 2012 ano base 2011**. Brasília, 2012.
- AWOYEMI, L.; JONES, I.P. Anatomical explanations for the changes in properties of western red cedar (*Thuja plicata*) wood during heat treatment. **Wood Science and Technology**, Berlin, v.45, n.2, p.261-267, 2011.
- BANDEIRANTE BRAZMO. **Ficha de informação de segurança de produto químico – FISPQ**. Mauá, 2000. FISPQ N° 0052, Carbonato de Cálcio.
- BARBOSA, L. C. de; MALTHA, C. R. A.; CRUZ, M. P. Composição química de extrativos lipofílicos e polares de madeira de *Eucalyptus grandis*. **Revista Ciência & Engenharia**, Uberlândia, n. 15, v. 2, p. 13-20, 2005.
- BATISTA, D. C.; TOMASELLI, I.; KLITZKE, R. J. Efeito do tempo e temperatura de modificação térmica na redução do inchamento máximo da madeira de *Eucalyptus grandis* Hill ex Maiden. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 21, n. 3, p. 533-540, 2011.
- BOONSTRA, M. J.; RIJSDIJK, J. F.; SANDER, C.; KEGEL, B.; TJEERDSMA, B.; MILITZ, H.; VAN ACKER, J.; STEVENS, M. Microstructural and physical aspects of heat treated wood. Part 1. Softwoods. **Maderas: Ciencia y tecnología**. Concepción, v. 8. n. 3, p. 193-208, 2006a.
- _____. Microstructural and physical aspects of heat treated wood. Part 2. Hardwoods. **Maderas: Ciencia y tecnología**. Concepción, v. 8. n. 3, p. 209-217, 2006b.
- BORLINI, M. C.; SALES, H. F.; VIEIRA, C. M. F.; CONTE, R. A., PINATTI, D. G.; MONTEIRO, S. N. Cinza da lenha para aplicação em cerâmica vermelha Parte 1: características da cinza. **Cerâmica**, São Paulo, v. 51, n. 319, p. 192-196, 2005.

- BRAND, M. A.; MUÑIZ, G. I. B. de; QUIRINO, W. F.; BRITO, J. O. Storage as a tool to improve wood fuel quality. **Biomass & Bioenergy**, v. 35, n.7, p. 2581-2588, 2011.
- BRITO, J. O.; GARCIA, J. N.; BORTOLETTO JÚNIOR, G.; PESSOA, A. M. C.; SILVA, P. H. M. Densidade básica e retratibilidade da madeira de *Eucalyptus grandis*, submetida a diferentes temperaturas de termorreificação. **Cerne**, Lavras, v. 12, n. 2, p. 182-188, 2006.
- BRUNOW, G.; LUNDQUIST, K.; GELLERSTEDT, G. Lignin. In: SJÖSTRÖM, E.; ALÉN, R. (Ed.). **Analytical methods in wood chemistry, pulping and papermaking**. Heidelberg: Springer, 1999. p. 77-120.
- BURGER, L. M.; RICHTER, H. G. **Anatomia da Madeira**. São Paulo: Nobel, 1991.
- CORE, H. A.; CÔTÉ, W. A.; DAY, A. C. **Wood: Structure and Identification**. 2. ed. New York: Syracuse University Press, 1979.
- CRUZ, M. P.; BARBOSA, L. C. A.; MALTHA, C. R. A.; GOMIDE, J. I.; MILANEZ, A.F. Caracterização química do “pitch” em indústria de celulose e papel de *Eucalyptus*. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 3, p. 459-466, 2006.
- ELDRIDGE, K., DAVIDSON, J., HARWOOD, C., VAN WYK, G. **Eucalypt domestication and breeding**. Oxford: Oxford University Press, 1994.
- ESTEVES, B. M.; GRAÇA, J.; PEREIRA, H. Extractive composition and summative analysis of thermally treated eucalypt wood. **Holzforschung**, Berlin/New York, v. 62, n.3, p. 344-351, 2008.
- ESTEVES, B. M.; VIDEIRA, R.; PEREIRA, H. Chemistry and ecotoxicity of heat-treated pine wood extractives. **Wood Science and Technology**, Berlin, v. 45, n.4, p. 661-676, 2011.
- EUCALYPTUS. Disponível em: <<http://www.eucalyptus.com.br/euca2.html>>. Acesso em: 01/3/2012.
- FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions**. New York: Walter De Gruyter, 1989.
- FINNISH THERMOWOOD ASSOCIATION. **ThermoWood® handbook** Helsink, 2003.
- GONÇALVES, T. A. P. **Anatomia do lenho e do carvão de espécies arbóreas do cerrado no estado de São Paulo, Brasil**. 111 f. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2011.
- GRAF, N.; WAGNER, S.; BEGANDER, U.; TRINKAUS, P.; BOECHZELT, H. Gaseous emissions from thermal wood modification as a source for fine chemicals recovery. In: WORLD CONFERENCE AND TECHNOLOGY EXHIBITION ON BIOMASS, 2., 2004, Roma. **Anais...** Disponível em:<<http://www.joanneum.at>>. Acesso em: 29/2/2012.
- HAKKOU, M., PÉTRISSANS, M.; GÉRARDIN, P.; ZOULALIAN, A. Investigations of the reasons for fungal durability of heat-treated beech wood. **Polymer Degradation**

and Stability, Amsterdam, v. 91, n. 2, p. 393-397, 2006.

HIETALA, S.; MAUNU, S.L.; SUNDHOLM, F.; JÄMSA, S.; VIITANIEMI, P. Structure of thermally modified wood studied by liquid state NMR measurements. **Holzforschung**, Berlin/New York, v. 56, n. 5, p. 522-528, 2002.

HOLMBOM, B. Extractives. In: SJÖSTRÖM, E.; ALÉN, R. (Ed.). **Analytical methods in wood chemistry, pulping and papermaking**. Heidelberg: Springer, 1999. p.125-148.

INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS (IBAMA). **Normas e procedimentos em estudos de anatomia da madeira**: I – Angiospermae, II Gimnospermae. Brasília, 1992.

INSTITUTO DE PESQUISAS E ESTUDOS FLORESTAIS (IPEF). Disponível em: < <http://www.ipef.br/ipefexpress/nr025.htm>>. Acesso em: 7/4/2011.

KAMDEM, D. P.; PIZZI, A.; JERMANNAUD, A. Durability of heat-treated wood. **Holz als Roh- und Werkstoff**, Berlin, v. 60, n. 1, p. 1-6, 2002.

KIMO, J. W. **Aspectos químicos da madeira de *Eucalyptus grandis* W.Hill ex Maiden, visando à produção de polpa celulósica**. 45 f. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 1986.

KOLLMANN, F. F. P.; CÔTÉ JUNIOR, W. A. **Principles of wood science and technology**: solid wood. Berlin: Springer, 1968.

LENGOWSKI, E. C. **Efeito da termorreificação nas propriedades anatômicas, físico-mecânicas e químicas das madeiras de *Pinus taeda*, *Eucalyptus grandis* e *Tectona grandis***. 103 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Industrial Madeireira) – Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

MAGATON, A. S.; OLIVEIRA, R. de; LOPES, O. R.; MILAGRES, F. R.; PILÓ-VELOSO, D.; COLODETTE, J. L. Composição química da madeira de espécies de eucalipto. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 29., 2006, Águas de Lindóia. **Anais...** São Paulo: Sociedade Brasileira de Química, 2006. Disponível em: <<https://sec.s bq.org.br/cd29ra/listaresumo.htm>>. Acesso em: 21/2/2012.

MARON, A., NEVES, J. M. Utilização de diferentes misturas de cavacos industriais com resíduos de serraria provenientes de madeiras de *Eucalyptus grandis* de diferentes idades para produção de pasta Kraft. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 14, n. 1, p. 205-221, 2004.

MBURU, F.; DUMARÇAY, S.; HUBER, F.; PÉTRISSANS, M.; GÉRARDIN, P. Evaluation of thermally modified *Grevillea robusta* heartwood as an alternative to shortage of wood resource in Kenya: characterization of physicochemical properties and improvement of bio-resistance. **Bioresource Technology**, Amsterdam, v. 98, n. 18, p. 3478-3486, 2007.

MOCELIN, E. Z.; ANDRADE, A. S. de; SILVA, J. R. M. da; MUÑIZ, G. I. B. de; KLOCK, U. Caracterização química da madeira de *Eucalyptus grandis* Hill ex.

Maiden. In: ENCONTRO ANUAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 11., 2002, Maringá. **Anais...** Maringá: Universidade Estadual de Maringá, 2002. Disponível em: <http://www.ppg.uem.br/Docs/pes/eaic/XI_EAIC/trabalhos/arquivos/11-2218-0.pdf>. Acesso em: 21/2/2012.

MOHAREB, A.; SIRMAH, P.; PÉTRISSANS, M.; GÉRARDIN, P. Effect of heat treatment intensity on wood chemical composition and decay durability of *Pinus patula*. **European Journal of Wood and Wood Products**, Berlin, v. 70, n. 4, p. 519-524, 2012.

PANSHIN, A. J.; DE ZEEUW, C. de. **Textbook of Wood Technology**. 4. ed. New York: McGraw-Hill. 1980.

PINHEIRO, P. C. C.; SAMPAIO, R. S.; REZENDE, M. E. A. **A produção de carvão vegetal: teoria e prática**. 2. ed. Belo Horizonte, 2008.

RAMALHO, R. S. **O uso de macerado no estudo anatômico de madeiras**. Viçosa, MG: Universidade Federal de Viçosa, 1987.

RIBEIRO JÚNIOR, J. I. **Análises estatísticas no SAEG**. Viçosa, MG: UFV, 2001.

ROCHA, F. T.; FLORSHEIM, S. M. B.; COUTO, H. T. Z. do. Variação das dimensões dos elementos anatômicos da madeira de árvores de *Eucalyptus grandis* Hill ex Maiden aos sete anos. **Revista Instituto Florestal**, São Paulo, v. 16, n. 1, p. 43-55, 2004.

SANTANA, W. M. S. **Crescimento, produção e propriedades da madeira de uma clone de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus urophylla* com enfoque energético**. 91 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira) – Departamento de Ciências Florestais, Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2009.

SANTOS, S. R.; SANSÍGOLO, C. A. Influência da densidade básica da madeira de clones de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* na qualidade da polpa branqueada. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 17, n. 1, p. 53-63, 2007.

SIAU, J. F. **Wood: influence of moisture on physical properties**. Virginia: Department of Wood Science and Forest Products, Virginia Polytechnic Institute and State University, 1995.

SILVA, J. de C. **Caracterização da madeira de *Eucalyptus grandis* Hill ex. Maiden, de diferentes idades, visando a sua utilização na indústria moveleira**. 160 f. Tese (Doutorado em Ciências Florestais) – Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2002.

SILVA, J. de C.; MATOS, J. L. M. de; OLIVEIRA, J. T. da S.; EVANGELISTA, W. V. Influência da idade e da posição ao longo do tronco na composição química da madeira de *Eucalyptus grandis* Hill ex Maiden. **Revista Árvore**, Viçosa, MG, v. 29, n. 3, p. 455-460, 2005.

SILVA, J. R. M. da. **Relações da usinabilidade e aderência do verniz com as propriedades fundamentais do *Eucalyptus grandis* Hill ex. Maiden**. 179 f. Tese (Doutorado em Ciências Florestais) – Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2002.

SILVÉRIO, F. O. **Caracterização de extrativos de madeira de *Eucalyptus* e depósitos de *pitch* envolvidos na fabricação de polpa e celulose**. 157 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

SJÖSTRÖM, E. **Wood chemistry: fundamentals and applications**. San Diego: Academic Press, 1993.

SJÖSTRÖM, E.; WESTERMARK, U. Chemical composition of wood and pulps: basic constituent and their distribution. In: SJÖSTRÖM, E.; ALÉN, R. (Ed.). **Analytical methods in wood chemistry, pulping and papermaking**. Heidelberg: Springer, 1999. p. 1-19.

SOUZA, L.A. de. **Mundo Educação**. Disponível em: <<http://mundoeducacao.com.br/quimica/os-sais.htm>>. Acesso em: 7/3/2012.

SPIEGEL, M. R. **Estatística**. 3. ed. São Paulo: Pearson Education do Brasil, 1994.

STAMM, A. J. **Wood and cellulose science**. New York: The Ronald Press, 1964.

SUNDQVIST, B. **Colour changes and acid formation in wood during heating**. 154 f. Tese (Doutorado) – Division of Wood Material Science, Luleå University of Technology, Skellefteå, 2004.

TEIXEIRA, B. M. dos R. **Variabilidade radial e longitudinal de propriedades da madeira de angico-vermelho (*Anadenanthera peregrina* (L.) Speg.)**. 52 f. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2008.

TECHNICAL ASSOCIATION OF PULP AND PAPER INDUSTRY (TAPPI). **T204 cm**: Solvent extractives of wood and pulp. Norcross, 1997.

TECHNICAL ASSOCIATION OF PULP AND PAPER INDUSTRY (TAPPI). **T207 cm**: Water solubility of wood and pulp. Norcross, 1999.

TECHNICAL ASSOCIATION OF PULP AND PAPER INDUSTRY (TAPPI). **T211 om**: Ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 525°C. Norcross, 2002.

TECHNICAL ASSOCIATION OF PULP AND PAPER INDUSTRY (TAPPI). **T212 om**: One percent sodium hydroxide solubility of wood and pulp. Norcross, 2002.

TECHNICAL ASSOCIATION OF PULP AND PAPER INDUSTRY (TAPPI). **T222 om**: Acid insoluble lignin in wood and paper. Norcross, 2002.

TECHNICAL ASSOCIATION OF PULP AND PAPER INDUSTRY (TAPPI). **T264 cm**: Preparation of wood for chemical analysis. Norcross, 1997.

THOMAS, R. J. Wood: Formation and Morphology. In: LEWIN, M.; GOLDSTEIN, I. S. (Ed.). **Wood Structure and Composition**. New York: Dekker, 1991. p. 7-47.

TRUGILHO, P. F.; BIANCHI, M. L.; ROSADO, S. C. da S.; LIMA, J. T. Qualidade da madeira de clones de espécies e híbridos naturais de *Eucalyptus*. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, n. 73, p. 55-62, 2007.

TSOUMIS, G. T. **Science and technology of wood:** structure, properties, utilization. New York: Chapman & Hall, 1991.

URBINATTI, C. V.; AZEVEDO, A. A.; SILVA, E. A. M. da; LISBOA, P. L. B. Variação estrutural quantitativa no lenho de *Terminalia ivorensis* A. Chev., Combretaceae. **Acta botanica brasílica**, Feira de Santana, v. 17, n. 3, p. 421-437, 2003.

WEILAND, J. J.; GUYONNET, R. Study of chemical modifications and fungi degradation of thermally modified wood using DRIFT spectroscopy. **Holz als Roh- und Werkstoff**, Berlin, v. 61, n. 3, p. 216-220, 2003.

WINANDY, J. E.; ROWELL, R. M. The chemistry of wood strength. In: ROWELL, R.M. **The chemistry of solid wood**. Washington: American Chemical Society, 1984. p. 211-256.

Capítulo 3 – Propriedades físicas da madeira de *Eucalyptus grandis* modificada termicamente pelo processo VAP HolzSysteme®

RESUMO

O estudo das propriedades físicas da madeira é fundamental para a sua caracterização tecnológica e utilização racional. Dentre essas propriedades, as mais estudadas são, por ordem de importância, a densidade, a movimentação dimensional e a higroscopicidade, sobretudo pela facilidade de determinação com instrumentos simples, significância e correlação com demais propriedades, que atuam conjuntamente para a melhor compreensão do comportamento tecnológico da madeira. O objetivo deste capítulo foi estudar o efeito da modificação térmica realizada pelo processo VAP HolzSysteme® na higroscopicidade, inchamento volumétrico total e densidade (básica, anidra e aparente a 11,5%) da madeira de *Eucalyptus grandis*. Os ensaios foram realizados com base em uma metodologia modificada da norma 462 da *Comisión Panamericana de Normas Técnicas* (COPANT), em que foram utilizados 30 corpos de prova devidamente orientados de 25 x 25 x 100 mm por tratamento. Todos os ensaios foram feitos com os mesmos corpos de prova, que foram inicialmente secos em estufa ($103 \pm 2^\circ$) até a condição anidra, pesados e medidos nas três direções estruturais (longitudinal, tangencial e radial). A higroscopicidade foi avaliada pela umidade de equilíbrio com ambiente controlado ($35 \pm 2^\circ\text{C}$ e $65 \pm 3\%$), em que a madeira foi acondicionada desde o estado anidro até a estabilização do ganho de massa, pesada e medida novamente. Em seguida, os corpos de prova foram imersos em água destilada por quatro semanas até a completa saturação, ocasião em que foram pesados e medidos pela última vez. Assim, foram determinados os inchamentos totais longitudinal, radial, tangencial e volumétrico, as densidades básica, anidra e aparente (11,5%) e a umidade de equilíbrio da madeira com o ambiente. A madeira modificada termicamente tornou-se menos higroscópica e mais estável dimensionalmente, em que estes resultados foram diretamente relacionados com a temperatura do processo. O efeito da redução da higroscopicidade no aumento da estabilidade dimensional foi maior do que aquele da redução da densidade, em que o inchamento volumétrico se comportou de modo semelhante à higroscopicidade. A redução da higroscopicidade foi causada pela perda de massa de holocelulose e pelo aumento do teor de extrativos, que foram transformados notadamente pela degradação térmica das hemiceluloses. A madeira modificada termicamente tornou-se menos densa, decorrente da perda de massa, principalmente de hemiceluloses, em que a maior redução ocorreu à maior temperatura (180°C). Não se recomenda a utilização da densidade básica para estudos sobre a alteração da densidade de madeira modificada termicamente, mas sim, a utilização de qualquer densidade aparente. Recomenda-se o estudo da umidade final da madeira após o processamento, sobretudo com a utilização de aparelhos elétricos medidores de umidade, que é o método mais utilizado na indústria madeireira.

Palavras-chave: Umidade. Higroscopicidade. Umidade de equilíbrio. Inchamento. Densidade.

Chapter 3 – Physical properties of thermally modified *Eucalyptus grandis* wood by the VAP HolzSysteme® process

ABSTRACT

The study of the physical properties of wood is fundamental to its technological characterization and rational use. Among these properties the more studied are, in order of importance, density, shrinkage/swelling and hygroscopicity, mainly due to their ease of determination, which demands simple devices, and for the relevance and correlation with other properties aiming the comprehension of the technological behavior of wood. The aim of this chapter was to study the effect of the thermal modification by the VAP HolzSysteme® process on the hygroscopicity, total swelling and density (basic, anhydrous and apparent at 11,5%) of *Eucalyptus grandis* wood. The tests were done according to a modification of the standard 462 of *Comisión Paramericana de Normas Técnicas* (COPANT), and there were used 30 specimens of 25 x 25 x 100 mm by treatment. The same specimens were used for all tests, and they were initially oven dried ($103 \pm 2^\circ$) until 0% moisture content, weighed and measured in radial, tangential and longitudinal dimensions. Hygroscopicity was studied in terms of equilibrium moisture content at controlled conditions ($35 \pm 2^\circ\text{C}$ and $65 \pm 3\%$ relative humidity), in which the wood was conditioned from oven dried condition to mass stabilization, weighed and measured again. Then, the specimens were immersed in distilled water until complete saturation, weighed and measured by the last time. This way, there were determined radial, tangential, longitudinal and volumetric swelling; basic, anhydrous and apparent (11,5%) densities, and wood equilibrium moisture content. Thermally modified wood became less hygroscopic and more dimensionally stable, and these results were strictly related to the process temperature. The effect of hygroscopicity reduction on the dimensional stability increase was higher than that of density decrease, in which volumetric swelling behavior was the same as hygroscopicity. Hygroscopicity reduction was caused by the holocellulose mass loss and extractives content increase, which were formed from hemicelluloses thermal degradation. Thermally modified wood became less dense due to mass loss, mostly hemicelluloses, in which the highest reduction occurred at the highest temperature (180°C). It is not recommended the use of basic density for studies concerning the changes in density of thermally modified wood, but so, the use of any apparent density. It is recommended the further study of wood moisture after processing, mainly with the use of electric moisture meters, which is the most practiced method in timber industry.

Key words: Moisture. Hygroscopicity. Equilibrium moisture content. Swelling. Density.

1 INTRODUÇÃO

Ao se estudar a madeira, as propriedades físicas encontram-se entre as mais investigadas, dando-se destaque para umidade, higroscopicidade, densidade e anisotropia de contração. A busca por tais informações tecnológicas se deve a dois motivos principais: i) fácil determinação, com a utilização de instrumentos e equações simples; ii) são bons índices da qualidade da madeira.

A densidade, de forma particular, é a propriedade mais estudada, porque se correlaciona com a umidade, movimentação dimensional, resistência mecânica, propriedades térmicas, elétricas e acústicas, servindo como bom indicador da utilização da madeira.

A determinação da umidade da madeira é de elevado interesse para a sua aplicação prática, em que a utilização racional da madeira serrada na forma sólida sempre pressupõe a secagem. Desta forma, o conhecimento da umidade da madeira, bem como do seu comportamento higroscópico, são importantes para a sua aplicação em todos os produtos.

A higroscopicidade é uma propriedade da madeira estreitamente relacionada com a movimentação dimensional, em que as mais higroscópicas tendem a ser mais instáveis dimensionalmente. A higroscopicidade da madeira pode ser indiretamente obtida pela climatização em ambiente com temperatura e umidade relativa do ar controladas, limitando-se a umidade da madeira a atingir a umidade de equilíbrio do ambiente.

A movimentação dimensional da madeira representa o quão estável ou instável esta será em serviço, servindo também como indicador da sua utilização em produtos de maior valor agregado que, em geral, demandam boa estabilidade dimensional.

Os processos industriais e laboratoriais de modificação térmica da madeira são unânimes ao relatar que a madeira torna-se menos higroscópica e, conseqüentemente, mais estável dimensionalmente. Talvez estes efeitos sejam os mais benéficos trazidos pelo processo, em que madeiras instáveis

dimensionalmente são tecnologicamente aperfeiçoadas, possibilitando sua utilização em produtos antes restritos apenas a um pequeno grupo de espécies.

No entanto, a literatura também é unânime ao relacionar que a modificação térmica causa a redução da densidade, o que em níveis elevados torna-se prejudicial à madeira, notadamente pela concomitante redução na resistência mecânica.

Assim, um dos grandes objetivos dos pesquisadores de processos de modificação térmica tem sido alcançar os parâmetros ideais do processo, para cada espécie madeireira, que produzam os benefícios desejáveis com o mínimo de efeitos negativos.

2 OBJETIVOS

O objetivo deste capítulo foi analisar o efeito da modificação térmica do processo VAP HolzSysteme® nas seguintes propriedades físicas da madeira de *Eucalyptus grandis*:

- Higroscopicidade.
- Inchamento volumétrico total.
- Densidade (aparente a 11,5%, anidra e básica).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 DENSIDADE DA MADEIRA

Dentre as diversas propriedades da madeira, a densidade é a mais utilizada, pois se correlaciona diretamente com a massa, composição celular, demais propriedades físicas, mecânicas, térmicas, acústicas e elétricas, além de ser determinada facilmente. Desta forma, a densidade é uma propriedade indicativa da qualidade e aplicação da madeira.

A densidade (ρ) de uma substância é definida como uma relação de massa e volume, e é expressa no Sistema Internacional de Unidades (SI) em quilograma por metro cúbico (kg.m^{-3}). No sistema CGS (centímetro, grama, segundo) a densidade é expressa em grama por centímetro cúbico (g.cm^{-3}), e é conveniente por causa da sua relação com a massa específica (GLASS; ZELINKA, 2010).

Em estudos de Ciência e Tecnologia da Madeira, comumente se observam trabalhos sobre densidade e massa específica, em que ambas as propriedades são relacionadas indistintamente. No entanto, a massa específica é definida como a relação entre a densidade de uma substância e a densidade da água a uma temperatura específica de referência (tipicamente 4°C e no nível do mar, em que $\rho_{\text{água}} = 1,000 \text{ g.cm}^{-3}$) (GLASS; ZELINKA, 2010). Assim, massa específica e densidade são numericamente iguais no sistema CGS, embora a massa específica seja adimensional.

Variações na densidade poderão ser observadas na madeira, especialmente de acordo com os fatores espécie, umidade, estrutura celular (lenho inicial e tardio, lenho adulto e juvenil, cerne e alburno, e lenho de reação), extrativos e composição química (TSOUMIS, 1991).

Além desses, características genéticas e todos os fatores relativos ao ambiente que afetam o desenvolvimento das árvores, também irão influenciar na densidade da madeira. Dentre eles se encontram os fatores do clima (temperatura, umidade relativa, estações do ano, regime de chuvas, geadas e neve), solo

(fertilidade natural, adubação e características físicas), tratos culturais, silviculturais e manejo (desrama, desbaste, espaçamento e controle de matocompetição).

A espécie é o fator mais evidente, podendo ser diferenciado sensorialmente. As diferentes composições de estruturas anatômicas das espécies são responsáveis pelas diferenças de densidade, como citado anteriormente.

De modo geral, madeiras constituídas de maior volume de elementos prosenquimáticos terão maior densidade do que aquelas com maior volume de elementos parenquimáticos. Da mesma forma, a espessura das paredes celulares, o comprimento dos elementos longitudinais e o diâmetro dos lumes celulares serão fatores consideráveis. A distribuição e o volume dos diferentes tipos de parênquima longitudinal e radial, a distribuição e arranjo dos elementos de vaso (porosidade) são, também, fatores que influenciam na densidade da madeira (BURGER; RICHTER, 1991).

A densidade da madeira varia dentro do tronco de uma mesma árvore, entre árvores de uma mesma espécie e entre espécies. As principais variações dentro de uma mesma árvore ocorrem nos sentidos base-topo e medula-casca (TSOUMIS, 1991). A densidade pode variar mais de 10 vezes entre espécies e cerca de duas vezes dentro de uma mesma espécie. A densidade anidra da madeira de balsa (*Ochroma* sp.), por exemplo, é da ordem de $0,10 \text{ g.cm}^{-3}$, enquanto a madeira de *lignum vitae* (*Guaiaecum* sp.) pode atingir até $1,30 \text{ g.cm}^{-3}$ (STAMM, 1964).

A umidade afeta todas as propriedades da madeira: físicas e mecânicas, térmicas, acústicas e elétricas, e também, a densidade. Portanto, para fins de comparação entre amostras, é importante que as condições de umidade sejam semelhantes. Em linhas gerais, quanto maior a umidade, maior será a densidade da madeira (KOLLMANN; CÔTÉ JUNIOR, 1968).

A influência da posição no tronco (radial e longitudinal) na densidade da madeira encontra-se apresentada a seguir, dando-se maior ênfase às espécies de eucalipto. A compreensão destes fatores na densidade foi importante neste trabalho, sobretudo na amostragem do material para a composição dos diferentes tratamentos.

3.1.1 Densidade da madeira de *Eucalyptus grandis*

Como apresentado anteriormente, a densidade é uma importante propriedade da madeira, e que sofre ação de diversos fatores para a sua formação.

Foi avaliada a densidade básica de quatro árvores de *Eucalyptus grandis* de 20 anos, procedentes de plantio de sementes, coletadas em Telêmaco Borba, Paraná, mesma região da coleta das árvores deste estudo. Para o cálculo da densidade básica foram utilizadas apenas as duas primeiras toras de 3,0 m (procedimento semelhante ao adotado neste trabalho) e a média foi de $0,47 \text{ g.cm}^{-3}$ (SILVA, 2002).

Ao analisarem-se árvores de *Eucalyptus grandis* de 6, 8, 9 e 10,5 anos de idade, as médias de densidade básica foram de $0,36 \text{ g.cm}^{-3}$ a $0,51 \text{ g.cm}^{-3}$ (PEREIRA *et al.*, 2000). Ciniglio (1998) relatou densidade básica de $0,57 \text{ g.cm}^{-3}$ para árvores de *Eucalyptus grandis* de 18 anos de idade, mesma idade das árvores utilizadas neste trabalho.

As médias de densidade básica de cinco árvores de *Eucalyptus grandis* aos 16 anos de idade variaram entre $0,46 \text{ g.cm}^{-3}$ e $0,53 \text{ g.cm}^{-3}$ (OLIVEIRA, 1998). Em outra situação, a densidade básica média de árvores de *Eucalyptus grandis* aos 10 anos de idade foi de $0,38 \text{ g.cm}^{-3}$ (TOMAZELLO FILHO, 1985).

3.1.2 Variação longitudinal da densidade da madeira

As árvores possuem tendência geral de redução da densidade no sentido base-topo, porém isso não ocorre em todos os casos. Os dois principais fatores de influência são a proporção de cerne, que é maior na base das árvores e aumenta a densidade, e a maior proporção de lenho juvenil nos topos e que diminui a densidade (TSOUMIS, 1991).

De modo geral, a variação longitudinal da densidade da madeira obedece a três padrões: i) decresce uniformemente com a altura; ii) decresce até certo ponto e cresce deste, até o topo da árvore e, algumas vezes, pode decrescer levemente nas

partes superiores; iii) crescente da base para o topo, não obedecendo a um padrão uniforme de variação (PANSIN; DE ZEEUW, 1980).

O gênero *Eucalyptus* tem se mostrado mais comum ao segundo padrão, descrito anteriormente (LIMA *et al.*; 1992). Na literatura são encontrados dados contrastantes em relação à densidade básica da madeira no sentido base-topo. Para o gênero *Eucalyptus*, observa-se com maior frequência densidade básica decrescente até 50% da altura da árvore e crescente deste ponto até o topo ou, ainda, podendo diminuir próximo ao topo (GOULART *et al.*, 2003).

Foi avaliada a variação base-topo (base, três e seis metros de altura) da densidade básica da madeira de três espécies de eucalipto, incluindo o *Eucalyptus grandis*, utilizando-se três árvores (18 anos de idade) por espécie e dois discos em cada posição. As médias de densidade para cada posição foram de 0,59, 0,58 e 0,57 g.cm⁻³, demonstrando a redução da densidade básica da base para o topo em termos absolutos. No entanto, não foi observada diferença estatística entre as médias (LOPES, 2007).

A variação longitudinal (base, DAP, 25, 50, 75 e 100% da altura) da densidade básica da madeira de cinco clones de *Eucalyptus grandis* aos oito anos de idade foi analisada. A amplitude de densidade básica média foi de 0,41 a 0,49 g.cm⁻³, e os autores concluíram que o padrão longitudinal de densidade básica dos clones foi decrescente da base até 50% da altura e, depois, crescente até o topo. O mesmo padrão foi observado em quatro dos cinco clones estudados (ALZATE *et al.*, 2005).

A variação da densidade básica da madeira de sete espécies de eucalipto foi estudada, dentre elas o *Eucalyptus grandis*, a 0, 25, 50, 75 e 100% da altura comercial de cinco árvores de 16 anos de idade. O *Eucalyptus grandis* foi a única espécie com densidade básica crescente da posição 50% até o topo, enquanto nas demais o padrão foi decrescente. A amplitude da densidade básica no sentido longitudinal para esta espécie foi de pouco mais de 0,10 g.cm⁻³ (OLIVEIRA, 1998).

3.1.3 Variação radial da densidade da madeira

A variação radial (medula-casca) da densidade da madeira nas árvores possui inter-relação com a variação base-topo, portanto, é afetada pelos mesmos fatores. As coníferas apresentam um padrão crescente de densidade da medula para a casca. Nas folhosas, no entanto, não é possível se definir um padrão geral, uma vez a interação entre os fatores porosidade (em anel ou difusa), largura dos anéis de crescimento, proporção de lenho inicial e lenho tardio, proporção de lenho juvenil e lenho adulto, e proporção de cerne e alburno torna a análise mais complexa (TSOUMIS, 1991).

Trevisan *et al.* (2008) analisaram a variação radial da densidade básica da madeira de *Eucalyptus grandis* a 0, 25, 50, 75 e 100% do comprimento do raio central, e coletaram 16 árvores “dominantes” e 16 árvores “médias” de um talhão de 14 anos de idade. A média da densidade básica foi igual para ambas as classes, $0,39 \text{ g.cm}^{-3}$, e também o padrão de variação radial, em que a densidade básica decresceu da medula até 25% do raio e depois cresceu até a casca.

Foi estudada a variação da densidade básica da madeira de *Eucalyptus grandis* aos 18 anos de idade, no sentido medula-casca (medula, 33, 66 e 100% do comprimento do raio central) e foram empregadas três árvores e dois discos em cada posição. As médias de densidade para cada posição foram de 0,47, 0,55, 0,64 e $0,67 \text{ g.cm}^{-3}$, e foi demonstrado o aumento estatisticamente significativo da medula para a casca (LOPES, 2007).

A variação radial da densidade básica da madeira de sete espécies de eucalipto foi avaliada, dentre elas o *Eucalyptus grandis*, a 0, 5, 10, 15 e 20 cm de distância da medula, em árvores de 16 anos de idade. Constatou-se que o comportamento da densidade básica é crescente da medula ($0,40 \text{ g.cm}^{-3}$) até aproximadamente 16 cm ($0,57 \text{ g.cm}^{-3}$) e, deste ponto, torna-se decrescente até atingir o valor de aproximadamente $0,47 \text{ g.cm}^{-3}$ (OLIVEIRA, 1998).

3.1.4 Efeito da modificação térmica na densidade da madeira de *Eucalyptus grandis*

A perda de massa é um fator primordial para a alteração da densidade, higroscopicidade, resistência mecânica e durabilidade natural, dentre outras propriedades da madeira modificada termicamente (COST ACTION E22, 2001; HILL, 2006; ESTEVES; PEREIRA, 2009).

Para o processo de modificação térmica o teor de extrativos voláteis da madeira é importante, porque nas temperaturas comumente utilizadas nos processos comerciais (160 – 220°C) já ocorre a liberação de extrativos voláteis (PINHEIRO *et al.*, 2008). A remoção dos extrativos da madeira resulta em redução permanente da densidade (TSOUMIS, 1991).

O efeito das temperaturas de modificação térmica de 200 e 230°C foi significativo na perda de massa da madeira de *Eucalyptus grandis*. Foram obtidas médias de perda de massa entre 5,04 e 5,48% a 200°C, e entre 8,01 e 8,72% a 230°C (BATISTA *et al.*, 2011).

O efeito da modificação térmica a 160°C foi significativo na perda de massa da madeira de *Eucalyptus grandis*, obtendo-se reduções de até 11,82% (MODES, 2010). A perda de massa da madeira de *Eucalyptus grandis* aumentou com a elevação da temperatura, obtendo-se 2,78, 4,07 e 5,19% de redução média para os tratamentos a 140, 160 e 180°C, respectivamente (BRITO *et al.*, 2006).

A madeira modificada termicamente pelo processo ThermoWood® possui densidade menor que a original. A principal causa da redução da densidade é a perda de massa durante o processo, principalmente de hemiceluloses e extrativos, em que maiores perdas são observadas à medida que se utilizam maiores temperaturas no processo (FINNISH THERMOWOOD ASSOCIATION, 2003).

A madeira modificada pelo processo Retification® sofre reduções na densidade da ordem de 4 a 9%, dependendo da espécie (RETIWOOD, 2011). A madeira modificada termicamente pelo processo Plato® também apresenta redução de densidade de aproximadamente 10%, que é decorrente da perda de extrativos e de outros componentes orgânicos produzidos durante o processo (PLATOWOOD,

2011). Ao comparar-se a densidade básica da madeira original de *Eucalyptus grandis*, com a modificada a 160°C pelo processo VAP HolzSysteme®, foi comprovado um aumento significativo de 0,56 para 0,67 g.cm⁻³ (LENGOWSKI, 2011).

Não houve alteração significativa da densidade básica da madeira de *Eucalyptus grandis* modificada termicamente a 200°C. No entanto, para a temperatura de 230°C, concluíram que a densidade básica aumentou significativamente entre 13,6 e 18,2%. Foi sugerido que a perda de massa causada a 200°C não foi suficientemente grande, em relação à redução do volume saturado causado pela modificação térmica e pela histerese, para resultar em redução da densidade básica. Assim, os autores optaram por analisar a densidade anidra da madeira de *Eucalyptus grandis* modificada termicamente e concluíram novamente que não houve alterações significativas a 200°C, porém o contrário ocorreu a 230°C. As reduções na densidade anidra foram da ordem de 17,9 a 21,4% (BATISTA *et al.*, 2011).

A densidade básica da madeira modificada termicamente de cinco espécies a 180 e 200°C, dentre elas o *Eucalyptus grandis*, não sofreu alterações em relação à original. As médias do *Eucalyptus grandis* nas três condições foi idêntica, de 0,52 g.cm⁻³. A densidade básica desta espécie somente diminuiu a 220°C, em que a média foi de 0,48 g.cm⁻³ (ARAÚJO, 2010).

Calonego (2009) avaliou a modificação térmica da madeira de *Eucalyptus grandis* em cinco temperaturas, e também chegou a conclusão de que a densidade básica não é alterada significativamente com o aumento da temperatura. Foram obtidas médias de densidade básica de 0,42, 0,41, 0,42 e 0,40 g.cm⁻³ para a madeira original e modificada a 140, 160 e 180°C, respectivamente. No entanto, ao analisarem-se as densidades anidra e aparente a 12% de umidade, notou-se que o aumento da temperatura provocou redução significativa da densidade, mesmo para a menor temperatura analisada. O autor obteve médias de densidade anidra de 0,48, 0,46, 0,47 e 0,45 g.cm⁻³, respectivamente para a madeira original e modificada a 140, 160 e 180°C; enquanto para a densidade aparente a 12% obteve médias de 0,50, 0,48, 0,49 e 0,46 g.cm⁻³, respectivamente para os mesmos tratamentos. Notou-

se que entre as temperaturas de 140 e 160°C, para ambas as densidades, não houve diferença significativa entre as médias.

Reduções de até 2,72% foram observadas na densidade aparente (12%) da madeira modificada termicamente de *Eucalyptus grandis* (MODES, 2010). Santos (2000) relatou redução de 0,5% da densidade da madeira de *Eucalyptus globulus* modificada termicamente a 180°C.

Brito *et al.* (2006) estudaram a influência da modificação térmica na densidade básica da madeira de *Eucalyptus grandis* ao empregarem cinco temperaturas, e concluíram que não houve alterações significativas em relação à madeira original. Para os tratamentos a 160 e 180°C ocorreu um aumento de 1,1 e 0,8%, respectivamente, enquanto para o tratamento a 140°C ocorreu uma redução de 1,5% na densidade básica.

3.2 HIGROSCOPICIDADE DA MADEIRA

A madeira na árvore viva tem sempre umidade igual ou superior a 30%. No entanto, quando toras são processadas em madeira serrada e expostas ao ambiente, a madeira começa a perder umidade para a atmosfera circundante (SKAAR, 1972; GLASS; ZELINKA, 2010).

A umidade está presente na madeira na forma de água líquida ou vapor, sendo classificada basicamente em duas formas: água livre ou de capilaridade e água higroscópica ou de adesão. A primeira encontra-se nas cavidades celulares, não propriamente na forma livre, mas sujeita às forças capilares. No entanto, é chamada desta maneira para distinguir-se da água aderida nas paredes celulares. Acredita-se que a água higroscópica encontra-se aderida por ligações de hidrogênio aos grupos hidroxílicos, primariamente nas cadeias de celulose e hemiceluloses, e em menor extensão aos grupos hidroxílicos da lignina (SKAAR, 1972; SIAU, 1995).

A condição teórica em que a madeira encontra-se com as paredes celulares saturadas de água, porém com os lumes vazios, chama-se ponto de saturação das fibras (PSF), e varia entre 28 e 32% de umidade (SKAAR, 1972; SIAU, 1995; GLASS; ZELINKA, 2010).

Em resultado das variações de temperatura e umidade relativa, a madeira pode perder ou ganhar umidade, e por consequência, contrair ou inchar. Assim, a madeira exposta às variações da atmosfera estará constantemente ganhando ou perdendo moléculas de água, propriedade conhecida como higroscopicidade. A umidade de equilíbrio é uma medida da higroscopicidade da madeira, e é expressa em porcentagem da massa seca da madeira (TSOUMIS, 1991; SIAU, 1995; GLASS; ZELINKA, 2010).

Denomina-se umidade de equilíbrio aquela quando a madeira encontra-se em equilíbrio higroscópico com o meio, isto é, não doa nem recebe umidade da atmosfera circundante. No entanto, a madeira nunca atingirá a umidade de equilíbrio em um ambiente sem controle, porque tanto a temperatura quanto a umidade relativa do ar estão em constante mudança (TSOUMIS, 1991; SIAU, 1995; GLASS; ZELINKA, 2010).

A quantidade de água higroscópica presente na madeira está limitada pelo número de sítios de sorção disponíveis e pelo número de moléculas de água que podem ser retidas nestes sítios (SIAU, 1995). Uma das técnicas utilizadas para reduzir a higroscopicidade é a estabilização da madeira por aquecimento (STAMM, 1964; TSOUMIS, 1991).

A umidade de equilíbrio abaixo do ponto de saturação das fibras é uma consequência da umidade relativa e da temperatura do ar circundante (GLASS; ZELINKA, 2010). A umidade relativa do ar é o principal fator na umidade de equilíbrio, porém outros fatores devem ser considerados, como a temperatura do ar, esforços mecânicos, espécie, densidade e teor de extrativos (SIAU, 1995).

A temperatura possui dois efeitos na higroscopicidade; um imediato e outro relativo ao histórico de exposição da madeira (SKAAR, 1972). O efeito imediato, reversível, está relacionado ao controle da umidade relativa do ar, conforme apresentado anteriormente (SIAU, 1995). O outro efeito, que causa redução permanente da higroscopicidade, está relacionado com a exposição da madeira a elevadas temperaturas (SKAAR, 1972).

A redução permanente da higroscopicidade deve-se especialmente à decomposição de parte das hemiceluloses, que são mais higroscópicas e se

degradam mais rapidamente (a temperaturas inferiores) do que os outros constituintes primários da parede celular (STAMM, 1964).

Embora a temperatura e a umidade relativa sejam os principais fatores que condicionam a umidade de equilíbrio do ambiente, sabe-se que a composição química (teores de holocelulose, lignina e extrativos) também influencia na higroscopicidade da madeira.

Conforme resultados obtidos por Christensen e Kelsey (1959)¹⁵, a celulose contribui com 47% da higroscopicidade da madeira, as hemiceluloses com 37%, e a lignina com 16%. Porém, as curvas de adsorção dos constituintes quando isolados não representam a atuação dos mesmos na madeira original, em que a higroscopicidade não corresponde à somatória de seus constituintes (SKAAR, 1972).

Os extrativos contribuem para a redução da higroscopicidade da madeira, o que ajuda a explicar a boa estabilidade dimensional de espécies com elevado teor de extrativos. Jankowsky e Galvão (1979) estudaram a influência dos extrativos na umidade de equilíbrio da madeira das espécies *Swietenia macrophylla*, *Araucaria angustifolia* e *Eucalyptus citriodora* e concluíram que o efeito do acréscimo do teor de extrativos resultou em redução da higroscopicidade da madeira, e que a umidade relativa foi mais significativa do que a temperatura.

Ao se submeter a madeira em condição inicial saturada (após colheita) a um ciclo de dessorção de temperatura constante (isoterma) e umidades relativas do ar decrescentes, obtém-se uma curva chamada de dessorção inicial (FIGURA 3.1).

Ao submeter a madeira a outro ciclo, desta vez com umidades relativas crescentes, obtém-se uma curva de adsorção. Nota-se que a curva de adsorção possui menores resultados de umidade de equilíbrio do que a curva de dessorção inicial, fenômeno conhecido como histerese (KOLLMANN; CÔTÉ JUNIOR, 1968; SKAAR, 1972; SIAU, 1995; GLASS; ZELINKA, 2010). Caso a madeira seja submetida a um novo ciclo de dessorção, a curva de dessorção inicial não é reproduzível, por causa da redução permanente da higroscopicidade.

¹⁵ CHRISTENSEN, G.N.; KELSEY, K.E. The sorption of water vapour by the constituents of wood. **Holz als Roh und Werkstoff**, Berlin, v.17, n.5, p.189-204, 1959.

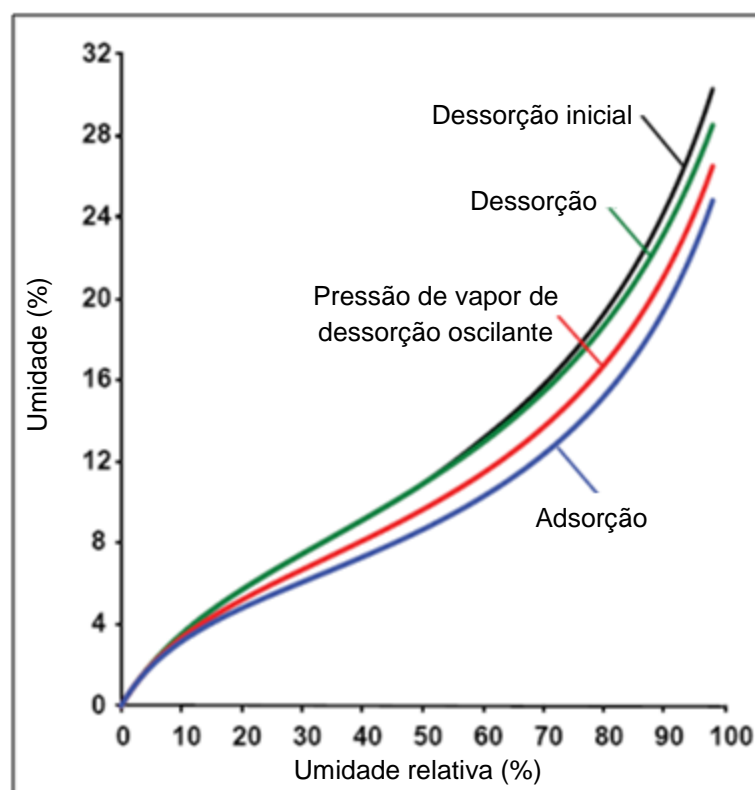


FIGURA 3.1 - RELAÇÃO ENTRE UMIDADE DE EQUILÍBRIO DA MADEIRA E UMIDADE RELATIVA SOB ADSORÇÃO E DUAS CONDIÇÕES DE DESSORÇÃO

FONTE: Modificado de Glass e Zelinka (2010)

Em suma, a histerese significa a obtenção de diferentes umidades de equilíbrio com o ambiente, para uma mesma condição de temperatura e umidade relativa do ar, de acordo com a exposição da madeira a ciclos de dessorção e adsorção.

A histerese causa efeitos permanentes na redução da umidade de equilíbrio da madeira, e ocorre por causa da reidratação incompleta dos sítios higroscópicos durante o ciclo de adsorção subsequente, e aos estresses de compressão causados pela contração ocorrida na dessorção inicial (SIAU, 1995).

3.2.1 Efeito da modificação térmica na higroscopicidade da madeira

A utilização de processos de modificação térmica com o objetivo de reduzir a higroscopicidade da madeira tem sido estudada há anos na Europa, onde foram desenvolvidas diversas tecnologias (XIE *et al.*, 2002).

A madeira modificada termicamente é obtida pelo princípio da termodegradação de seus constituintes na ausência (ou baixos níveis) de oxigênio. Define-se, também, como o produto de uma pirólise controlada, interrompida antes de atingir o patamar das reações exotérmicas (que se iniciam aproximadamente à temperatura de 280°C), quando se inicia a combustão espontânea (BORGES; QUIRINO, 2004). O resultado é a obtenção de um produto sólido que apresenta características diferenciadas, comparativamente à madeira que o originou, algumas delas desejáveis para aplicações específicas (BRITO *et al.*, 2006).

De modo geral, todos os processos desenvolvidos na Europa atuam na modificação da estrutura química da madeira a temperaturas que variam de 160 a 260°C, em um programa com as etapas de aquecimento, secagem (redução do teor de umidade a aproximadamente 0%) e, por último, resfriamento e condicionamento (COST ACTION E22, 2001; XIE *et al.*, 2002; ESTEVES; PEREIRA, 2009).

A modificação térmica promove a redução da capacidade da madeira de conter moléculas de água, que está relacionada com a diminuição do número de sítios primários de sorção (grupos hidroxílicos) na parede celular, sobretudo pela degradação das hemiceluloses, que são os constituintes mais higroscópicos da madeira (HILL, 2006).

As hemiceluloses são menos resistentes termicamente em razão do baixo peso molecular e estrutura ramificada, que facilitam a degradação quando comparada à celulose e lignina. A degradação térmica das hemiceluloses gera furfural e outros polímeros provenientes da quebra de açúcares, que são menos higroscópicos do que as hemiceluloses que os formaram. A madeira modificada termicamente torna-se mais estável dimensionalmente, quando comparada à original, pela redução dos grupos hidroxílicos, que são os pontos de adsorção das moléculas de água (STAMM, 1964).

O processo de modificação térmica ThermoWood® reduz drasticamente a higroscopicidade da madeira, em que quanto maior a umidade relativa do ambiente, maior é a diferença entre a umidade de equilíbrio atingida pela madeira modificada e a original. Por exemplo, a 220°C a higroscopicidade da madeira de *Picea abies* é reduzida em 50% quando comparada à original (FINNISH THERMOWOOD ASSOCIATION, 2003).

A madeira modificada termicamente pelo processo Plato[®] apresenta reduções de higroscopicidade de aproximadamente 25% em relação a original (PLATOWOOD, 2011). As espécies *Pinus banksiana* e *Populus tremuloides* modificadas termicamente pelo processo Perdure[®] sofrem reduções de higroscopicidade de 64,4 e 62,8%, respectivamente. A redução foi avaliada pela umidade de equilíbrio da madeira com o ambiente (PERDURE, 2011).

Comparou-se a higroscopicidade da madeira original de *Eucalyptus grandis* com a modificada termicamente a 160°C pelo processo VAP HoSysteme[®]. A umidade de equilíbrio foi reduzida significativamente de 11,43 para 10,11%, provando-se que o processo foi eficiente na redução da higroscopicidade da madeira (LENGOWSKI, 2011).

Em outra situação também foi comprovado que a madeira modificada termicamente de *Eucalyptus grandis* teve a higroscopicidade reduzida. Contudo, não foi constatada diferença significativa entre as médias de umidade equilíbrio dos tratamentos a 180, 200 e 220°C (ARAÚJO, 2010).

Batista e Klitzke (2010) estudaram o efeito do tempo e da temperatura na redução da higroscopicidade da madeira de *Eucalyptus grandis* submetida à condição de 12% de umidade de equilíbrio. Observou-se que os tempos de processamento utilizados (uma, duas e três horas) não foram significativos, mostrando que a temperatura aplicada à madeira foi o fator mais importante na redução da higroscopicidade. As médias de umidade de equilíbrio obtidas para a madeira original e modificada a 200 e 230°C foram de 8,74, 7,95 e 3,55%, respectivamente. A modificação térmica conferiu reduções na higroscopicidade em 9,0 e 59,4% para os tratamentos a 200 e 230°C, respectivamente.

Foi avaliado o efeito da modificação térmica na higroscopicidade da madeira de *Eucalyptus grandis* submetida à condição de 12% de umidade de equilíbrio. No tratamento a 160°C, com três horas de duração, a umidade de equilíbrio média foi de 9,94% contra 13,1% da madeira original, o que correspondeu a uma redução de 24,1% da higroscopicidade (MODES, 2010).

Ao analisar-se a influência da modificação térmica na higroscopicidade da madeira de *Eucalyptus grandis* submetida a cinco temperaturas, foi concluído que o

efeito da temperatura foi significativo nas condições de 12 e 17,5% de umidade de equilíbrio do ambiente (CALONEGO, 2009).

As médias de umidade de equilíbrio na condição de 12% foram de 9,0, 8,4, 7,8 e 7,1%, respectivamente para a madeira original e modificada a 140, 160 e 180°C (todos os tratamentos diferiram entre si), o que correspondeu a uma redução de até 21,1% da higroscopicidade do tratamento 180°C. Para a condição do ambiente de 17,5% as médias foram de 13,2, 12,1, 11,5 e 10,5%, respectivamente para a madeira original e modificada a 140, 160 e 180°C (todos os tratamentos também diferiram entre si), o que correspondeu a uma redução de até 20,7% da higroscopicidade na temperatura de 180°C (CALONEGO, 2009).

O efeito na higroscopicidade tem sido relatado como um dos maiores benefícios trazidos pela modificação térmica à madeira, uma vez que esta redução acarreta na concomitante limitação da movimentação dimensional (COST ACTION E22, 2001; XIE *et al.*, 2002; FINNISH THERMOWOOD ASSOCIATION, 2003; HILL, 2006; ESTEVES; PEREIRA, 2009; PERDURE, 2011; PLATOWOOD, 2011; RETIWOOD, 2011).

Tornar a madeira modificada termicamente mais estável do que a original é desejável, particularmente na geração de produtos sólidos em que a estabilidade dimensional é requerida.

3.3 ANISOTROPIA DE CONTRAÇÃO E INCHAMENTO DA MADEIRA

A madeira se movimenta ou trabalha, isto é, contrai com a perda ou incha com o ganho de umidade. A movimentação dimensional somente é significativa no limite da água higroscópica, ou seja, entre 0% de umidade e o ponto de saturação das fibras (PSF). A madeira possui ainda outra propriedade física, chamada anisotropia, que é definida como uma movimentação desigual das diferentes direções estruturais. Esta característica a torna um material peculiar, diferenciando-a dos metais e plásticos.

A contração e o inchamento são uns dos efeitos mais prejudiciais, o que tem levado os pesquisadores ao longo dos anos a desenvolverem técnicas que

asseguem a estabilidade dimensional da madeira e derivados. Neste contexto, uma das maiores dificuldades se encontra no fato de que a madeira é higroscópica e, em condições normais de uso, é praticamente impossível controlar as trocas de umidade entre madeira e ambiente.

A propriedade da madeira que causa mais problemas, do ponto de vista do seu uso estrutural, é que ela contrai e incha. A não uniformidade destas mudanças dimensionais resulta em empenamentos, encanoamentos, rachaduras internas e superficiais (STAMM, 1964). Melhorar a estabilidade dimensional é uma busca constante em todos os segmentos que utilizam madeira maciça como matéria-prima. Para que a contração e o inchamento possam ser reduzidos significativamente, a madeira deve se tornar menos higroscópica (STAMM, 1964; KOLLMANN; CÔTÉ JUNIOR, 1968).

Além da umidade, a densidade é um dos principais fatores que interferem na contração e no inchamento da madeira, em que maiores densidades resultam em maiores movimentações dimensionais. Isto ocorre porque espécies de maior densidade possuem maior fração de parede celular, resultando em um maior número de sítios de sorção da água, o que acarreta em maior modificação das dimensões celulares durante as trocas de umidade com o meio (TSOUMIS, 1991).

A estrutura anatômica da madeira é a razão básica para a sua anisotropia de contração e inchamento, em que a maior variação dimensional ocorre na direção tangencial aos anéis de crescimento. A contração longitudinal é tão pequena (0,1 a 0,6%) que pode ser negligenciada para a maioria dos fins práticos de utilização. A contração radial é menor que a tangencial, em que esta se encontra no intervalo de 3,5 a 15,0%, enquanto aquela se encontra na faixa de 2,4 a 11,0% (KOLLMANN; CÔTÉ JUNIOR, 1968).

Elevados teores de extrativos contribuem para a redução da contração e do inchamento da madeira, em que a redução é proporcional ao espaço ocupado pelos extrativos na parede celular. A remoção dos extrativos aumenta a contração e o inchamento (JANKOWSKY; GALVÃO, 1979; TSOUMIS, 1991).

Em geral, a influência da composição química das paredes celulares na contração e no inchamento é pequena, por que não existem grandes diferenças

entre as espécies. Ressalta-se que a lignina exerce um efeito restritivo à movimentação dimensional, por causa da sua menor higroscopicidade em relação aos demais constituintes primários da parede celular (SKAAR, 1972; TSOUMIS, 1991). As inter-relações da estrutura anatômica, composição química, teor de extrativos e densidade respondem pelas diferenças de contração e inchamento entre espécies.

3.3.1 Efeito da modificação térmica na anisotropia de contração e inchamento da madeira

Stamm (1964) relacionou quatro técnicas desenvolvidas com o objetivo de se reduzir a contração e o inchamento da madeira e derivados, e ressaltou que a aplicação prática delas é frequentemente prejudicada por fatores como eficácia, custo, método de aplicação e efeitos nas propriedades. Tais técnicas incluem a modificação mecânica da madeira, os acabamentos superficiais com substâncias repelentes à água, os tratamentos de impregnação e a redução da higroscopicidade. Esta última ainda se divide em outras três: tratamento térmico, substituição de hidroxilas e ligação cruzada de hidroxilas.

Quando madeira ou papel são aquecidos sob condições de tempo e temperatura que causam a perda de água de constituição, juntamente com a perda de outros constituintes, a perda de massa é acompanhada pela estabilização dimensional. Esta proporcionalidade varia, dependendo se o aquecimento é feito na presença ou ausência de ar. Este tipo de aquecimento confere maior estabilização dimensional por unidade de massa perdida que o aquecimento na presença de ar (STAMM, 1964).

Todos os processos industriais europeus de modificação térmica conferem maior estabilidade dimensional à madeira, o que tem sido um grande diferencial de mercado em relação à madeira original (COST ACTION E22, 2001; XIE *et al.*, 2002; HILL, 2006; ESTEVES; PEREIRA, 2009).

A madeira produzida pelo processo ThermoWood® tem a contração e o inchamento reduzidos significativamente, e não apresenta tensões de secagem, o que pode ser comprovado pela baixa incidência de defeitos de secagem, como

empenamentos e rachaduras (FINNISH THERMOWOOD ASSOCIATION, 2003). A madeira obtida no processo Retification[®] tem a contração volumétrica reduzida entre 25 e 43%, de acordo com a espécie (RETIWOOD, 2011), e a madeira de *Picea abies* obtida no processo Plato[®] tem o inchamento reduzido em 50% (PLATOWOOD, 2011). Conforme a empresa Menz Holz (2012), o processo Menz OHT[®] reduz a movimentação dimensional da madeira em até 68%.

A madeira modificada termicamente pelo processo Perdure[®] tem o inchamento volumétrico reduzido drasticamente, em que nas madeiras de *Pinus banksiana* e *Populus tremuloides* foi reduzido em, respectivamente, 64,0 e 38,9%, em relação a original. A madeira modificada tem menos defeitos relacionados com a movimentação dimensional, como torção, encanoamento e arqueamento (PERDURE, 2011).

3.3.2 Efeito da modificação térmica na anisotropia de contração e inchamento da madeira de *Eucalyptus grandis*

A prática da estabilização da madeira por aquecimento tem ganhado grande destaque, e tem sido tema abordado por alguns pesquisadores brasileiros (PINCELLI, 1999; BORGES; QUIRINO, 2004; BRITO *et al.*, 2006; CALONEGO, 2009; BATISTA; KLITZKE, 2010; MODES, 2010; BATISTA *et al.*, 2011).

Todas as ações que promovam a redução da higroscopicidade, conforme revisado anteriormente, minimizam os efeitos prejudiciais da anisotropia de contração e inchamento da madeira em serviço.

Tratando-se de movimentação e estabilidade dimensional da madeira de eucalipto, comumente os pesquisadores têm estudado apenas a contração (OLIVEIRA, 1998; SILVA, 2002; REZENDE, 2003; GONÇALEZ *et al.*, 2006; LOPES, 2007; BATISTA *et al.*, 2010), enquanto escassos resultados de inchamento são produzidos.

Alguns fatores ajudam a explicar esse fato. O primeiro, é que a contração é determinada em relação às dimensões saturadas da madeira, que é a condição original após a colheita das árvores, procedendo-se o ensaio de contração

naturalmente. Em segundo lugar, a madeira maciça é utilizada, na maioria dos casos, em condições de umidade abaixo do ponto de saturação das fibras, denominada condição “seca”. A madeira maciça dessas aplicações necessariamente passa pelo processo de secagem, seja natural (manejada ou não) ou artificial, induzindo-se à sua contração com a perda de umidade para o meio. Deste modo, tecnologicamente, o conhecimento da contração da madeira tem se mostrado mais útil do que o do inchamento.

Ao se estudar a estabilidade dimensional da madeira modificada termicamente, alguns autores têm optado pelo inchamento em vez da contração (CALONEGO, 2009; MODES, 2010; BATISTA *et al.*, 2011). Em escala laboratorial, seca-se a madeira em estufa ($103\pm 3^{\circ}\text{C}$) até 0% de umidade imediatamente antes do processo de modificação térmica, permitindo a determinação das dimensões e massa da madeira em condição anidra. Depois do processo, a madeira pode ser climatizada ou imediatamente imersa em água, até saturação, obtendo-se as dimensões saturadas da madeira. Esta metodologia torna mais fácil a obtenção do inchamento volumétrico da madeira.

Batista *et al.* (2011) ressaltaram, porém, que na avaliação dos resultados obtidos com a utilização dessa metodologia, deve-se considerar o efeito da histerese provocada pela primeira etapa de secagem da madeira até 0% de umidade. Mesmo nos processos industriais, também se induz o efeito da histerese, uma vez que prioritariamente à modificação térmica a madeira passa por processo de secagem abaixo do ponto de saturação das fibras.

Não se pode negligenciar, contudo, que em escala laboratorial o efeito da histerese é mais pronunciado porque a madeira é seca até a condição anidra, enquanto nos processos industriais umidades maiores têm sido utilizadas, dada a inviabilidade econômica de se secar a madeira a 0% de umidade.

Batista *et al.* (2011) obtiveram inchamento volumétrico total de 16,47% para a madeira de *Eucalyptus grandis*. Foram obtidas reduções no inchamento de até 20% para a madeira modificada a 200°C , com médias de 12,85 a 13,28%, e reduções de até 50% do inchamento para 230°C , com médias de 8,14 a 8,94%. Os autores comprovaram que o aumento da temperatura é mais significativo na redução do inchamento do que da densidade anidra da madeira de *Eucalyptus grandis*.

A madeira de *Eucalyptus grandis* do estudo de Calonego (2009) teve inchamento volumétrico total de 14,12%. Estudou-se o efeito da modificação térmica da madeira a 140, 160, 180, 200 e 220°C e foram obtidas reduções significativas de, respectivamente, 8,4, 14,5, 23,2, 29,6 e 53,3%.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE BÁSICA MÉDIA DA MADEIRA

Com o auxílio de motosserra foi retirado um disco da base e entre cada tora, de aproximadamente três centímetros de altura, conforme a FIGURA 3.2, que foram utilizados para a determinação da densidade básica média das árvores. Em seguida, cada tora teve as circunferências sem casca das extremidades medidas com fita métrica.

As porções restantes (pontas) das árvores não foram utilizadas e retornaram à pilha original para serem utilizadas no processo da empresa. De acordo com os dados dos discos e dos diâmetros das toras foi possível calcular a densidade básica média da madeira de cada árvore utilizada, valendo-se da metodologia proposta por Vital (1984), de acordo com as EQUAÇÕES 3.1 a 3.5.

$$DBM = \frac{\sum_{i=1}^{N-1} VT_{(i)} \times DBT_{(i)}}{\sum_{i=1}^{N-1} VT_{(i)}} \quad (3.1)$$

$$VT_{(i)} = 7,854 \cdot 10^{-5} \times \frac{D^2 + d^2}{2} \times L \quad (3.2)$$

$$DBT_{(i)} = \frac{DB_1 + DB_2}{2} \quad (3.3)$$

$$DB_1 = \frac{MS_1}{VV_1} \quad (3.4)$$

$$DB_2 = \frac{MS_2}{VV_2} \quad (3.5)$$

Em que:

DBM: densidade básica média da porção utilizada de uma árvore ($g.cm^{-3}$);

$VT_{(i)}$: volume sem casca da tora i – equação de Smalian (m^3);

D: diâmetro sem casca da base da tora i (cm);

d: diâmetro sem casca do topo da tora i (cm);

L: comprimento da tora i (m);

$DBT_{(i)}$: média da densidade básica da tora i (g.cm^{-3});

DB_1 e DB_2 : densidade básica dos discos das extremidades da tora i (g.cm^{-3});

MS: massa seca (g);

VV: volume verde (cm^3).

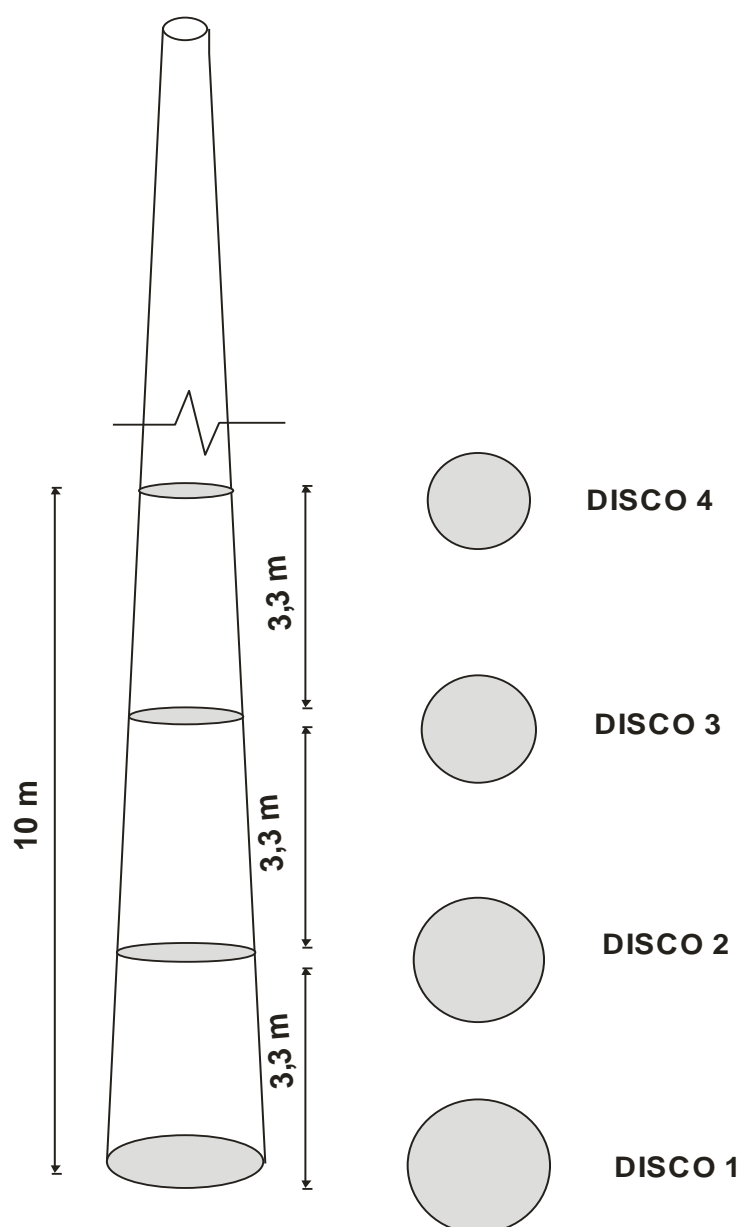


FIGURA 3.2 - ESQUEMA DO TRAÇAMENTO DAS TORAS E RETIRADA DOS DISCOS UTILIZADOS PARA O CÁLCULO DA DENSIDADE BÁSICA MÉDIA DA MADEIRA POR ÁRVORE

4.2 DENSIDADE, INCHAMENTO E UMIDADE DE EQUILÍBRIO

Depois de a madeira ter sido processada na Empresa *TW Brazil*, em Ponta Grossa, Paraná, a mesma foi imediatamente empilhada, embalada e transportada para o Laboratório de Usinagem da Madeira da Universidade Federal do Paraná, em Curitiba. Decorridos cerca de 60 dias, produziram-se os corpos de prova dos ensaios físicos.

Para analisar o efeito da modificação térmica na estabilidade dimensional da madeira foi realizado o ensaio de anisotropia de inchamento, de acordo com a norma 462 da *Comisión Panamericana de Normas Técnicas* (COPANT, 1972) e a metodologia proposta por Batista *et al.* (2011). Durante a realização do ensaio foram determinadas as densidades anidra, básica e aparente, e a umidade de equilíbrio da madeira em câmara climática. Esta foi utilizada como medida da higroscopicidade da madeira nos diferentes tratamentos.

Para a realização dos ensaios, foram confeccionados 30 corpos de prova por tratamento, devidamente orientados, nas dimensões de 25 x 25 x 100 mm, com peças da posição “C” (FIGURA 1.12, Capítulo 1). Os mesmos corpos de prova foram utilizados para a determinação da densidade, inchamento e umidade de equilíbrio.

Inicialmente, os corpos de prova foram pesados em balança digital (0,01 g de precisão) e secos em estufa a $103 \pm 2^\circ\text{C}$ até obterem massa constante e determinou-se a umidade inicial para todos os tratamentos. Como não foi avaliada a umidade final após o processo de modificação térmica, a umidade inicial antes da execução dos ensaios físicos foi tomada como estimativa.

Depois, os corpos de prova foram medidos nas três direções estruturais com micrômetro digital (0,001 mm de precisão), para a determinação das dimensões anidras iniciais. Em seguida, foram levados para câmara climática a temperatura de $35 \pm 2^\circ\text{C}$ e $65 \pm 3\%$ de umidade relativa, e tiveram suas massas avaliadas em intervalos de dois dias em balança digital (0,01 g de precisão) até atingirem massa constante. Nesta situação, também tiveram as dimensões novamente medidas nas três direções estruturais. De acordo com Glass e Zelinka (2010), o equilíbrio

higroscópico da madeira submetida nessas condições de temperatura e umidade relativa deve ser próximo a 11,5%.

Por último, os corpos de prova foram imersos em água destilada por um período de quatro semanas, aplicando-se vácuo intermitente, até completa saturação. Depois de saturados, os corpos de prova tiveram a massa e as dimensões novamente aferidas.

Calcularam-se o inchamento total (radial, tangencial e volumétrico), as densidades anidra, aparente (11,5%) e básica, a umidade inicial e a umidade de equilíbrio dos corpos de prova. Os resultados foram obtidos com base nas EQUAÇÕES 3.6 a 3.11.

$$\alpha_{(t,r,v)} = \frac{(D_{\text{saturada}} - D_{0\%})}{D_{0\%}} \times 100 \quad (3.6)$$

$$\rho_{0\%} = \frac{M_{0\%}}{V_{0\%}} \times 100 \quad (3.7)$$

$$\rho_{\text{aparente}} = \frac{M_{\text{câmara}}}{V_{\text{câmara}}} \times 100 \quad (3.8)$$

$$\rho_b = \frac{M_{0\%}}{V_{\text{saturado}}} \times 100 \quad (3.9)$$

$$U = \frac{(M_u - M_{0\%})}{M_{0\%}} \times 100 \quad (3.10)$$

$$UE = \frac{(M_{\text{câmara}} - M_{0\%})}{M_{0\%}} \times 100 \quad (3.11)$$

Em que:

$\alpha_{(t,r,v)}$: inchamento total tangencial, radial ou volumétrico (%);

D_{saturada} : dimensão correspondente na condição saturada (mm);

$D_{0\%}$: dimensão correspondente na condição anidra (mm);

α_v : inchamento volumétrico total (%);

α_r : inchamento radial total (%);

α_t : inchamento tangencial total (%).

ρ_0 : densidade anidra (g.cm^{-3});

$M_{0\%}$: massa na condição anidra (g);

$V_{0\%}$: volume da condição anidra (cm^3);

ρ_{aparente} : densidade aparente (g.cm^{-3});

$M_{\text{câmara}}$: massa na condição estabilizada em câmara climática (g);

$V_{\text{câmara}}$: volume na condição estabilizada em câmara climática (cm³);

V_{saturado} : volume na condição saturada (cm³);

ρ_b : densidade básica (g.cm⁻³);

U: umidade (%);

M_u : massa úmida inicial (g);

UE: umidade de equilíbrio obtida em câmara climática (%).

4.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA

4.3.1 Teste de Bartlett e Análise de Variância

A análise estatística foi realizada em delineamento inteiramente casualizado, e o nível de significância adotado foi de até 5% de probabilidade. O efeito dos tratamentos foi verificado pela aplicação da análise de variância (ANOVA) e, para a sua validação, aplicou-se o teste de Bartlett, que verifica uma das premissas básicas para a realização da ANOVA, que é a homogeneidade das variâncias entre os tratamentos (RIBEIRO JUNIOR, 2001). As seguintes hipóteses são analisadas neste teste:

$$H_0: \sigma^2_{\text{Testemunha}} = \sigma^2_{140^\circ\text{C}} = \sigma^2_{160^\circ\text{C}} = \sigma^2_{180^\circ\text{C}}.$$

H_1 : pelo menos uma das variâncias não é estatisticamente igual.

Nos casos em que se verificou a homogeneidade das variâncias, aplicou-se a ANOVA, em que foram testadas as seguintes hipóteses:

$$H_0: \mu_{\text{Testemunha}} = \mu_{140^\circ\text{C}} = \mu_{160^\circ\text{C}} = \mu_{180^\circ\text{C}}.$$

H_1 : pelo menos uma das médias não é estatisticamente igual.

Confirmada a rejeição da hipótese nula, ou seja, quando pelo menos uma das médias não foi estatisticamente igual (valor $P < 0,05$), aplicou-se o teste de Tukey para a diferenciação das médias.

Nos casos em que pelo menos uma das variâncias não foi estatisticamente igual, aplicou-se o teste H de Kruskal-Wallis, que fornece um método não paramétrico para a ANOVA, para classificação de um critério ou experimentos com um fator, podendo-se fazer generalizações (SPIEGEL, 1994). O teste H verifica as seguintes hipóteses:

H_0 : $\text{mediana}_{\text{Testemunha}} = \text{mediana}_{140^{\circ}\text{C}} = \text{mediana}_{160^{\circ}\text{C}} = \text{mediana}_{180^{\circ}\text{C}}$.

H_1 : pelo menos uma das medianas não é estatisticamente igual.

Neste teste, os dados originais de todos os tratamentos são ordenados crescentemente e recebem escores, fornecendo um escore médio por tratamento no lugar da média. Nos casos em que pelo menos uma das medianas não foi estatisticamente igual, (valor $P < 0,05$), utilizou-se o gráfico de caixas (*Box-and-Whisker Plot*) para identificar quais medianas diferiram entre si.

4.3.2 Teste de identidade de modelos

Foram ajustadas equações de regressão entre as variáveis inchamento volumétrico total e densidade (anidra, aparente e básica), para cada tratamento, com o objetivo de se obter a relação entre elas, conforme a EQUAÇÃO 3.12.

$$Y = f(X) \quad (3.12)$$

Em que:

Y: inchamento volumétrico total;

X: densidade.

A escolha do modelo matemático foi embasada no teste F para regressão, no teste t de Student para os coeficientes de regressão e no coeficiente de determinação ajustado (R^2 ajustado). O nível de significância adotado foi de até 5% de probabilidade.

A estatística t testa a existência de significância da estimativa do coeficiente angular ($\hat{\beta}_1$), ou seja, verifica a existência de relação funcional entre as variáveis em teste. A estatística F testa a validade do modelo ajustado para a predição do

inchamento volumétrico total, utilizando-se a densidade. O coeficiente de determinação (R^2) mede quanto da variação do inchamento volumétrico total é explicada pela regressão, ou quanto desta variação é explicado pela variável densidade por meio do modelo de regressão. Quanto mais próximo de 100% estiver o valor de R^2 , melhor será a qualidade do ajuste do modelo aos pontos do diagrama de dispersão, ou seja, menor será a influência atribuída às causas aleatórias medidas pelo resíduo.

Para os tratamentos cujo modelo estatístico escolhido foi o mesmo, estes foram comparados pelo teste de identidade de modelos, conforme metodologia apresentada por Regazzi (1999), em que se utiliza a estatística F. As seguintes hipóteses são testadas:

H_0 : as equações são iguais.

H_1 : pelo menos uma das equações não é estatisticamente igual.

Nos casos em que H_0 é rejeitada, o conjunto de equações não pode ser representado por uma mesma equação e, assim, os tratamentos são estatisticamente diferentes. Caso contrário, os tratamentos não diferem, podendo ser representados por uma equação comum.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 DENSIDADE DAS ÁRVORES

No QUADRO 3.1 encontram-se os resultados da densidade básica média da porção utilizada da madeira, ou seja, as três primeiras toras de 3,3 metros de cada uma das cinco árvores.

ÁRVORE	1	2	3	4	5
Densidade básica média (g.cm^{-3})	0,45	0,51	0,46	0,49	0,55

QUADRO 3.1 - DENSIDADE BÁSICA MÉDIA DA MADEIRA DAS ÁRVORES DE *Eucalyptus grandis*

A densidade básica média das árvores variou entre 0,45 e 0,55 g.cm^{-3} , respectivamente para as árvores um e cinco, o que representa uma diferença de 0,10 g.cm^{-3} na madeira utilizada. Oliveira (1998) estudou a densidade básica da madeira de cinco árvores de *Eucalyptus grandis* de 16 anos de idade, oriundas de plantio de sementes, que tiveram médias entre 0,46 e 0,53 g.cm^{-3} , portanto, uma variação entre árvores de 0,07 g.cm^{-3} .

A densidade básica média das árvores foi superior aos 0,38 g.cm^{-3} apresentados por Tomazello Filho (1985) para árvores aos 10 anos e também aos 0,39 g.cm^{-3} de Trevisan *et al.* (2008) para árvores aos 14 anos.

Ciniglio (1998) observou densidade básica média de 0,57 g.cm^{-3} para árvores aos 18 anos (mesma idade das árvores deste estudo), superior à maior densidade, obtida pela árvore cinco (0,55 g.cm^{-3}). Porém, Silva (2002) obteve média de 0,47 g.cm^{-3} para árvores aos 20 anos de idade coletadas na mesma região, dentro do intervalo das médias de densidade básica obtidas. Ainda, o intervalo de densidade básica média das cinco árvores foi semelhante àquele obtido por Oliveira (1998) para árvores aos 16 anos, de 0,46 a 0,53 g.cm^{-3} .

Embora a densidade seja uma propriedade da madeira de difícil comparação em virtude dos diversos fatores influentes, notou-se que o resultado da densidade básica média das cinco árvores encontra-se dentro de um limite aceitável de acordo

com a literatura comparada (TOMAZELLO FILHO, 1985; CINIGLIO, 1998; OLIVEIRA, 1998; SILVA, 2002; TREVISAN *et al.*, 2008).

Na FIGURA 3.3 encontra-se a variação longitudinal (base-topo) da densidade básica das toras das cinco árvores.

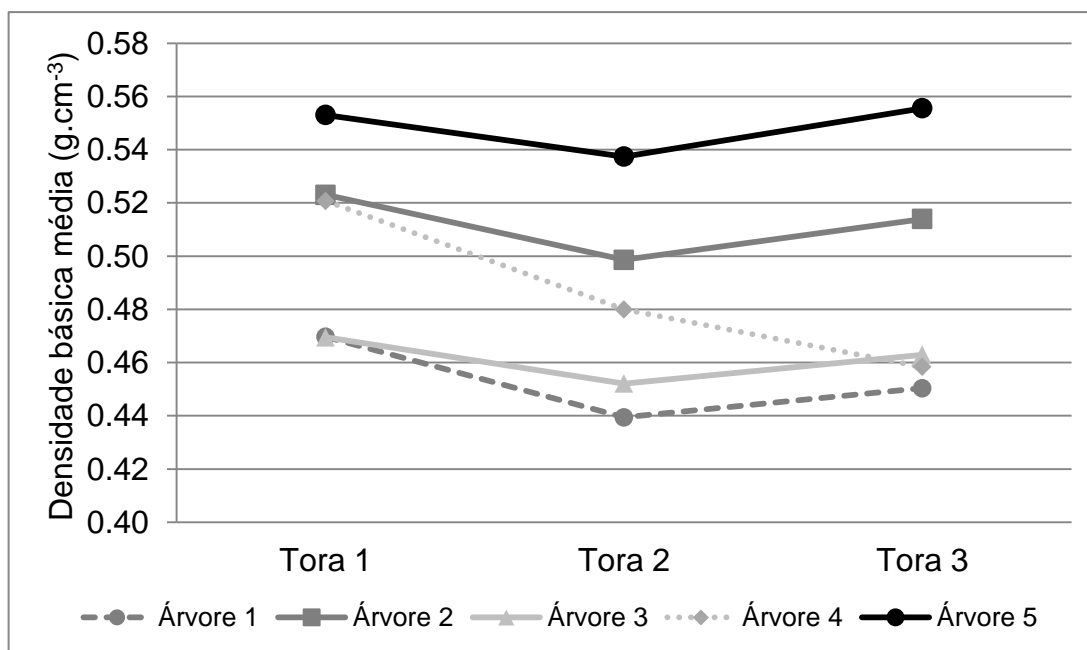


FIGURA 3.3 - DENSIDADE BÁSICA MÉDIA DA MADEIRA DAS ÁRVORES NA DIREÇÃO BASE-TOPO

Todas as árvores, exceto a quatro, apresentaram padrão de densidade igual, em que a primeira tora apresentou a maior densidade, seguida por um decréscimo na segunda tora, com posterior aumento na terceira tora em relação à segunda. Panshin e De Zeeuw (1980) descrevem que esse é um dos três padrões aceitáveis para a variação longitudinal da densidade em árvores.

Oliveira (1998) descreveu um padrão decrescente da base até 25% da altura para árvores de *Eucalyptus grandis* aos 16 anos, seguido por outro continuamente crescente até o topo. Alzate *et al.* (2005) observaram para árvores de clones de *Eucalyptus grandis* aos oito anos um padrão decrescente da base até 50% da altura, seguido por um padrão crescente até o topo. Conforme Lima *et al.* (1992) o padrão apresentado pelas árvores um, dois, três e cinco tem se mostrado mais comum para o gênero *Eucalyptus*.

Apenas a árvore quatro apresentou um padrão decrescente da densidade no sentido base-topo, semelhante ao observado por Lopes (2007) em árvores de

Eucalyptus grandis aos 18 anos de idade. Este padrão de variação longitudinal também foi apresentado como normal por Panshin e De Zeeuw (1980). Pode-se concluir que a variação longitudinal da densidade das árvores de *Eucalyptus grandis* não obedeceu a um padrão único, porém o resultado obtido pode ser considerado aceitável conforme a literatura (PANSHIN; DE ZEEUW, 1980; OLIVEIRA, 1998; ALZATE *et al.*, 2005; LOPES, 2007).

A metodologia de amostragem utilizada para distribuir a madeira entre os tratamentos buscou tornar aleatória toda a variação da densidade apresentada de maneira mais homogênea possível. Espera-se que a variação da densidade se expresse nos resultados obtidos nos ensaios de propriedades físicas e mecânicas, porque a densidade se relaciona diretamente com elas.

A tora dois da árvore um obteve a menor densidade básica média, de $0,44 \text{ g.cm}^{-3}$, enquanto a tora três da árvore cinco apresentou a maior média, de $0,56 \text{ g.cm}^{-3}$, o que representa uma diferença máxima de $0,12 \text{ g.cm}^{-3}$ entre a densidade da madeira dos tratamentos. Esta diferença é maior do que a simples comparação entre as médias das árvores, que foi $0,10 \text{ g.cm}^{-3}$.

Como a variação radial (medula-casca) da densidade do *Eucalyptus grandis* é maior do que a longitudinal (base-topo) (OLIVEIRA, 1998), buscou-se durante a amostragem a utilização de peças de uma mesma posição radial para um mesmo ensaio, com o objetivo de minimizar a variância dos resultados obtidos.

5.2 UMIDADE DA MADEIRA

Na TABELA 3.1 encontram-se os resultados da umidade inicial da madeira original e modificada termicamente, referentes aos corpos de prova antes do início dos ensaios físicos. A umidade foi calculada valendo-se da massa inicial dos corpos de prova (correspondente àquela imediatamente após a confecção para os ensaios físicos) e da massa anidra.

Considerando-se que a madeira de todos os tratamentos foi transportada e armazenada nas mesmas condições, pode-se admitir que os resultados

apresentados na TABELA 3.1 correspondem aproximadamente à umidade final após processamento na empresa *TW Brazil*.

TABELA 3.1 - UMIDADE INICIAL DA MADEIRA ORIGINAL E MODIFICADA TERMICAMENTE ANTES DOS ENSAIOS DAS PROPRIEDADES FÍSICAS

TRATAMENTOS	MÉDIA (%)
Testemunha	17,60 (1%)
140°C	16,23 (6%)
160°C	13,75 (3%)
180°C	13,07 (5%)
Teste de Bartlett	1,62**
Teste H	98,20**

Números entre parênteses correspondem ao coeficiente de variação. **significativo em nível de 1%.

De acordo com o teste de Bartlett as variâncias dos tratamentos não foram homogêneas com 99% de confiança, impossibilitando a aplicação da ANOVA. Portanto, optou-se pelo teste H para análise das medianas dos tratamentos, e o mesmo revelou que houve diferença entre elas com 99% de confiança. Na FIGURA 3.4 encontra-se o gráfico de caixas da umidade inicial de acordo com o tratamento.

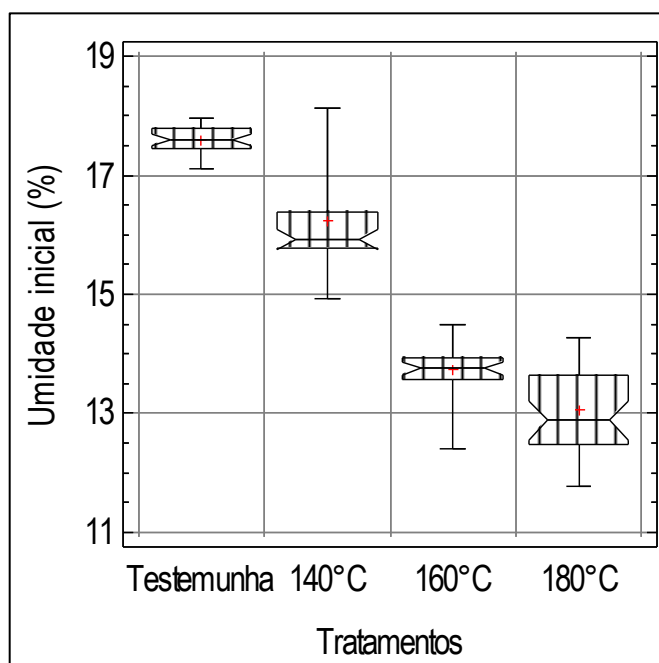


FIGURA 3.4 - UMIDADE INICIAL DA MADEIRA DE ACORDO COM O TRATAMENTO

Pode-se observar na FIGURA 3.4 que as medianas de todos os tratamentos são diferentes entre si, em que o Testemunha apresentou a maior mediana, com 17,60%, seguido por 140, 160 e 180°C com, respectivamente, 16,23, 13,75 e 13,07%.

5.3 UMIDADE DE EQUILÍBRIO DA MADEIRA

Na TABELA 3.2 encontram-se os resultados do ensaio de umidade de equilíbrio em câmara climática a temperatura de $35\pm 2^{\circ}\text{C}$ e $65\pm 3\%$ de umidade relativa.

TABELA 3.2 - UMIDADE DE EQUILÍBRIO DE ACORDO COM O TRATAMENTO

TRATAMENTOS	MÉDIA (%)	REDUÇÃO (%)
Testemunha	8,83 (1%)	-
140°C	7,59 (5%)	14,04
160°C	5,74 (2%)	34,99
180°C	5,20 (5%)	41,11
Teste de Bartlett	1,55**	-
Teste H	108,49**	-

Números entre parênteses correspondem ao coeficiente de variação. **significativo em nível de 1%.

Na análise da tabela de umidade de equilíbrio da madeira em resposta a umidade relativa e temperatura (GLASS; ZELINKA, 2010), o equilíbrio higroscópico da madeira submetida a 35°C e 65% de umidade relativa deveria ser próximo a 11,5%. Porém, de acordo com a TABELA 3.2, o equilíbrio higroscópico médio do tratamento Testemunha foi de 8,83% de umidade, ou seja, cerca de 2,7 pontos percentuais abaixo do esperado.

Batista e Klitzke (2010) e Calonego (2009) obtiveram equilíbrio higroscópico a 21°C e 65% de umidade relativa, para a madeira original de *Eucalyptus grandis*, de 8,74 e 9,00%, respectivamente. Ou seja, a umidade de equilíbrio obtida no presente trabalho encontra-se dentro do intervalo obtido pelos referidos autores, porém para outra condição climática.

A principal causa para a obtenção de diferentes valores de umidade de equilíbrio (8,83 e 11,50%), para uma mesma condição de umidade relativa e temperatura, deve-se ao fenômeno da histerese, conforme proposto por diversos autores na literatura (KOLLMANN; CÔTÉ JUNIOR, 1968; SKAAR, 1972; SIAU, 1995; GLASS; ZELINKA, 2010). Batista e Klitzke (2010) e Calonego (2009) também indicaram que a histerese foi o principal fator atuante na umidade de equilíbrio da madeira.

De acordo com o teste de Bartlett as variâncias dos tratamentos do ensaio de umidade de equilíbrio não foram homogêneas com 99% de confiança, impossibilitando a aplicação da ANOVA. Portanto, optou-se pelo teste H para análise das medianas dos tratamentos, e o mesmo revelou que houve diferença entre as medianas com 99% de confiança. Na FIGURA 3.5 encontra-se o gráfico de caixas da umidade de equilíbrio dos tratamentos.

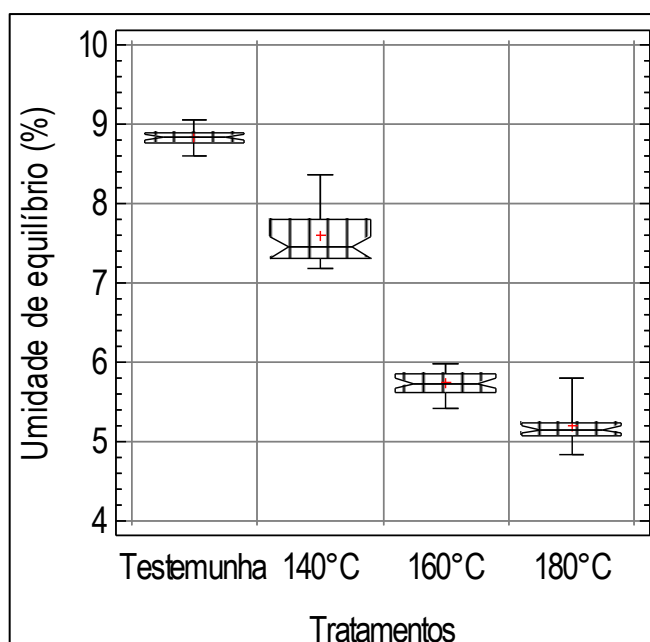


FIGURA 3.5 - UMIDADE DE EQUILÍBRIO DE ACORDO COM O TRATAMENTO

O comportamento da umidade de equilíbrio foi o mesmo da umidade inicial, em que o Testemunha apresentou a maior média, seguido pelos tratamentos 140, 160 e 180°C. Conclui-se que a umidade inicial representou a umidade de equilíbrio da madeira com o ambiente em que foi armazenada, no período decorrido entre a modificação térmica e o preparo dos corpos de prova.

Nota-se que a modificação térmica reduziu significativamente a higroscopicidade em relação ao Testemunha, em que a utilização de maiores temperaturas resultou em maior redução da umidade de equilíbrio. O tratamento 180°C apresentou a maior redução, com 41,11%, enquanto o 140°C obteve a menor redução, de 14,04%.

A maior redução na higroscopicidade obtida pelo processo VAP HolzSysteme® foi superior àquela obtida pelo Plato® (25%), porém foi inferior às obtidas em ThermoWood® (50%) e Perdure® (62,8 a 64,4%) (FINNISH THERMOWOOD ASSOCIATION, 2003; PERDURE, 2011; PLATOWOOD, 2011). Conforme revisado (Capítulo 1), os processos são diferentes, e aplicados em diferentes espécies, não podendo ser plenamente comparáveis entre si.

Em termos gerais, as comparações com os processos europeus são válidas para demonstrar as potencialidades desse novo processo de modificação térmica, em que as reduções da higroscopicidade em relação à madeira original foram significativas.

Lengowski (2011) também analisou a madeira de *Eucalyptus grandis* modificada pelo VAP HolzSysteme®, porém apenas a 160°C. Foi obtida redução de apenas 11,55% na umidade de equilíbrio, contra 34,99% obtida para a mesma temperatura no presente trabalho. São muitas as possibilidades de explicação de resultados tão discrepantes para uma mesma espécie, temperatura e método, dentre elas as variáveis utilizadas no processamento, a procedência da madeira (idade, material genético e posição no lenho), além do ambiente de ensaio.

Comparando-se os resultados com aqueles de laboratório, a redução da higroscopicidade do processo VAP HolzSysteme® foi superior. Por exemplo, Calonego (2009) relatou reduções na umidade de equilíbrio de 21,1 e 20,7% para madeira modificada a 180°C, respectivamente nas condições de equilíbrio de 12 e 17,5%, inferiores aos 41,4% do presente trabalho para a mesma temperatura.

Araújo (2010) obteve redução máxima de 39,25% na umidade de equilíbrio da madeira de *Eucalyptus grandis*, que foi modificada em estufa com nitrogênio, a 220°C; ou seja, mesmo utilizando temperaturas maiores não atingiu a mesma eficiência.

Modes (2010) conseguiu redução de 24,1% na umidade de equilíbrio da madeira modificada a 160°C, inferior aos 34,99% deste trabalho para o tratamento à mesma temperatura. Batista e Klitzke (2010) relataram redução máxima de apenas 9,0% na higroscopicidade da madeira modificada a 200°C, ou seja, redução inferior a do processo VAP HolzSysteme® para a temperatura de 140°C, que foi de 14,04%.

Conforme revisado anteriormente, a redução da higroscopicidade da madeira modificada termicamente deve-se notadamente à perda de massa dos componentes higroscópicos da parede celular, além do efeito dos extrativos, em que maior teor de extrativos contribui para a redução da higroscopicidade (STAMM, 1964; COST ACTION E22, 2001; XIE *et al.*, 2002; HILL, 2006; ESTEVES; PEREIRA, 2009). Na FIGURA 3.6 encontram-se as linhas de tendência do comportamento da higroscopicidade dos tratamentos em relação às propriedades químicas da madeira.

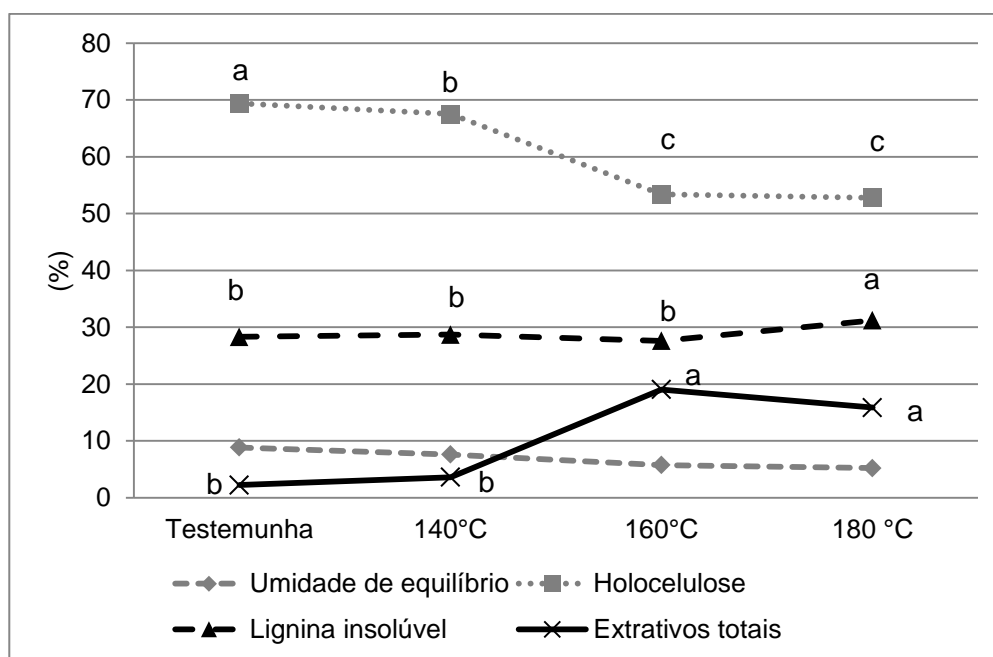


FIGURA 3.6 - COMPORTAMENTO DA HIGROSCOPICIDADE DE ACORDO COM A COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MADEIRA

A umidade de equilíbrio da madeira modificada termicamente apresentou a mesma tendência do teor de holocelulose, em que quanto menor o teor de holocelulose, menor a higroscopicidade. Isto ocorreu porque os carboidratos são os componentes mais higroscópicos da parede celular, e a perda destes componentes corresponde à redução de sítios de ligação da água higroscópica na parede celular.

Já o efeito do teor de extrativos foi inverso ao da holocelulose, em que o aumento do teor de extrativos correspondeu à menor umidade de equilíbrio da madeira. Nota-se que o teor de extrativos dos tratamentos modificados termicamente aumentou significativamente em relação ao Testemunha, indicando que a degradação da lignina e, majoritariamente, da holocelulose, resultou na produção de outros compostos químicos.

Analisando-se a tendência da lignina em relação à umidade de equilíbrio, notou-se que o seu efeito não foi significativo na redução da higroscopicidade. Isto ocorreu por causa de dois fatos, especialmente: i) pela lignina ser menos higroscópica que os demais constituintes da parede celular (SKAAR, 1972) e; ii) as temperaturas utilizadas nos tratamentos provocaram pouca degradação da lignina. Isto refletiu nas médias dos tratamentos Testemunha, 140 e 160°C, que não diferiram estatisticamente. Apenas o teor de lignina do tratamento 180°C foi aparentemente aumentado.

Ao analisarem-se as características químicas dos tratamentos 160 e 180°C, que apresentaram as menores médias de umidade de equilíbrio, alguns fatos foram considerados: as médias de holocelulose e extrativos totais não diferiram estatisticamente; o teor de lignina aparente no 160°C foi menor e; a umidade de equilíbrio do tratamento 180°C foi menor. Desta forma, foi ponderado que embora as médias de holocelulose e extrativos totais dos tratamentos não tenham diferido significativamente, os valores absolutos em 180°C foram menores do que do 160°C, proporcionando o aumento aparente do teor de lignina, resultando em diferenças significativas na higroscopicidade entre os tratamentos.

Deve-se considerar que nem todos os compostos que foram produzidos pela degradação da holocelulose e lignina são iguais, e da mesma forma, o comportamento deles na parede celular também é diferente, podendo explicar os resultados de umidade de equilíbrio obtidos. Espera-se que os resultados de inchamento volumétrico total obedeçam ao comportamento da higroscopicidade.

Ao discutirem-se os resultados de umidade de equilíbrio obtidos não se pode esquecer que somado aos efeitos anteriormente discutidos, encontra-se o efeito da histerese, conforme ressaltado por Batista e Klitzke (2010). Assim, o processo de

modificação térmica VAP HolzSysteme[®], além da metodologia utilizada, também agregou o efeito da histerese na redução da higroscopicidade da madeira.

5.4 ANISOTROPIA DE INCHAMENTO TOTAL DA MADEIRA

Na TABELA 3.3 encontram-se as médias de anisotropia de inchamento total e a redução no inchamento volumétrico em relação ao tratamento Testemunha. A anisotropia de inchamento da madeira de *Eucalyptus grandis* modificada termicamente pelo processo VAP HolzSysteme[®] foi reduzida significativamente. Apenas o inchamento radial não apresentou a mesma tendência, em que a média do tratamento 140°C (3,85%) não diferiu estatisticamente do Testemunha (4,18%).

TABELA 3.3 - INCHAMENTOS TOTAIS LINEARES E VOLUMÉTRICO POR TRATAMENTO

TRATAMENTOS	INCHAMENTO TOTAL (%)				
	LONGITUDINAL	RADIAL	TANGENCIAL	VOLUMÉTRICO	REDUÇÃO NO VOLUMÉTRICO
Testemunha	0,34 a (22%)	4,18 a (15%)	8,88 a (6%)	13,40 a (5%)	-
140°C	0,23 b (29%)	3,85 a (17%)	7,06 b (8%)	11,13 b (9%)	16,94
160°C	0,27 b (18%)	2,56 c (13%)	5,99 c (7%)	8,82 c (7%)	34,18
180°C	0,27 b (20%)	3,05 b (12%)	5,45 d (12%)	8,77 c (9%)	34,55
Teste de Bartlett	1,05 ^{ns}	1,06 ^{ns}	1,05 ^{ns}	1,06 ^{ns}	-
ANOVA – Teste F	16,19**	58,74**	234,00**	246,57**	-

Números entre parênteses correspondem ao coeficiente de variação. Dentro de cada coluna, as médias seguidas de pelo menos uma letra igual não diferem significativamente em nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey. n.s.: não significativo em nível de 5%. **significativo em nível de 1%.

O tratamento Testemunha apresentou média de inchamento volumétrico de 13,40%, inferior aos 14,12% obtidos por Calonego (2009) e aos 16,47% obtidos por

Batista *et al.* (2011). As menores médias foram obtidas pelos tratamentos 160 e 180°C, com respectivamente 8,82 e 8,77% (ambas não diferiram significativamente), o que representou reduções no inchamento volumétrico, em relação à Testemunha, de até 34,55%.

Tais resultados de redução no inchamento volumétrico foram comparáveis àqueles obtidos pelo processo Retification[®] que, de acordo com Retiwood (2011) apresentam reduções entre 25 e 43%. Porém, os resultados foram inferiores aos relatados pelos processos Perdure[®], Plato[®], ThermoWood[®] e Menz OHT[®], com respectivamente 38,9-64,0%, 50%, 50-66,7% e 68% de redução no inchamento volumétrico total (FINNISH THERMOWOOD ASSOCIATION, 2003; PERDURE, 2011; PLATOWOOD, 2011; MENZ HOLZ, 2012).

Comparando-se os resultados com processos em escala laboratorial, o processo VAP HolzSysteme[®] foi mais eficiente na redução do inchamento volumétrico. Por exemplo, Calonego (2009) atingiu reduções de 14,5, 23,2 e 29,6%, respectivamente para as temperaturas de 140, 160 e 180°C, enquanto Batista *et al.* (2011) obtiveram reduções de 19,55 a 21,98%, mesmo para a temperatura de 200°C, superior às utilizadas no presente trabalho.

Na FIGURA 3.7 encontram-se as linhas de tendência do inchamento volumétrico total em relação à umidade de equilíbrio da madeira.

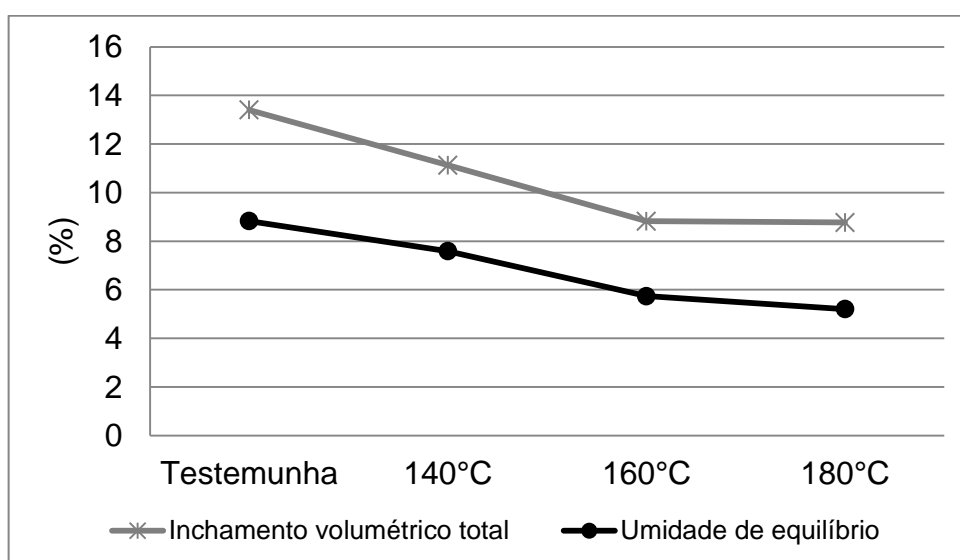


FIGURA 3.7 - INCHAMENTO VOLUMÉTRICO TOTAL E UMIDADE DE EQUILÍBRIO DE ACORDO COM O TRATAMENTO

Observa-se que o inchamento apresentou a mesma tendência da umidade de equilíbrio, como esperado. Conforme discutido anteriormente e o exposto na literatura, a redução da higroscopicidade acarreta em concomitante redução da movimentação dimensional da madeira.

A redução da movimentação dimensional é desejável na utilização da madeira na forma maciça, sobretudo em produtos de maior valor agregado, e talvez seja um dos maiores benefícios da modificação térmica. Por exemplo, a modificação térmica pelo processo VAP HolzSysteme® tornou a madeira de *Eucalyptus grandis*, reconhecidamente de elevada instabilidade dimensional, tão estável quanto a madeira de espécies tradicionais dimensionalmente estáveis e largamente utilizadas no Brasil, como cedro¹⁶ (11,5%), peroba-rosa (13,1%), pinheiro-do-paraná (13,1%) e jatobá (14,5%).

5.5 DENSIDADE DA MADEIRA

Na TABELA 3.4 encontram-se as médias das densidades básica, anidra e aparente (11,5%) obtidas para a madeira de *Eucalyptus grandis* modificada termicamente pelo processo VAP HolzSysteme®.

TABELA 3.4 - RESULTADOS DAS DENSIDADES BÁSICA, ANIDRA E APARENTE (11,5%) POR TRATAMENTO

TRATAMENTOS	DENSIDADE (g.cm ⁻³)					
	BÁSICA	REDUÇÃO (%)	ANIDRA	REDUÇÃO (%)	APARENTE (11,5%)	REDUÇÃO (%)
Testemunha	0,41 a (9%)	-	0,46 a (10%)	-	0,49 a (10%)	-
140°C	0,39 a (7%)	4,9	0,44 b (8%)	4,4	0,46 b (8%)	6,1
160°C	0,40 a (8%)	2,4	0,44 b (8%)	4,4	0,46 b (9%)	6,1
180°C	0,37 b (7%)	9,8	0,40 c (7%)	13,0	0,41 c (8%)	16,3
Teste de Bartlett	1,05 ^{ns}	-	1,05 ^{ns}	-	1,06 ^{ns}	-
ANOVA – Teste F	9,12**	-	15,24**	-	19,19**	-

Números entre parênteses correspondem ao coeficiente de variação. Dentro de cada coluna, as médias seguidas de pelo menos uma letra igual não diferem significativamente em nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey. n.s.: não significativo em nível de 5%. **significativo em nível de 1%.

¹⁶ Por causa da dificuldade de se obter dados de inchamento na literatura, os inchamentos volumétricos apresentados na discussão foram convertidos de dados de contração volumétrica de Glass e Zelinka (2010), utilizando-se a equação $\alpha_v = \left(\frac{\beta_v}{100 - \beta_v} \right) \times 100$.

De acordo com os resultados do teste de Bartlett, as variâncias entre os tratamentos foram consideradas homogêneas, e aplicou-se a ANOVA. Conforme os resultados do teste F, pelo menos uma das médias para um mesmo tipo de densidade foi diferente.

A densidade básica média da madeira de *Eucalyptus grandis* do tratamento Testemunha foi semelhante àquelas de outros pesquisadores. Por exemplo, Trevisan *et al.* (2008) obtiveram densidade básica média de $0,39 \text{ g.cm}^{-3}$, enquanto Lopes (2007) relatou média de $0,47 \text{ g.cm}^{-3}$. Ambas as pesquisas analisaram a variação radial da densidade. Alzate *et al.* (2005) informaram densidade básica variando entre $0,41$ e $0,49 \text{ g.cm}^{-3}$, para a variação longitudinal, enquanto Oliveira (1998), para este mesmo tipo de análise, atingiu resultados entre $0,40$ e $0,57 \text{ g.cm}^{-3}$.

Na FIGURA 3.8 encontram-se as linhas de tendência das diferentes densidades, que auxiliam na interpretação dos dados.

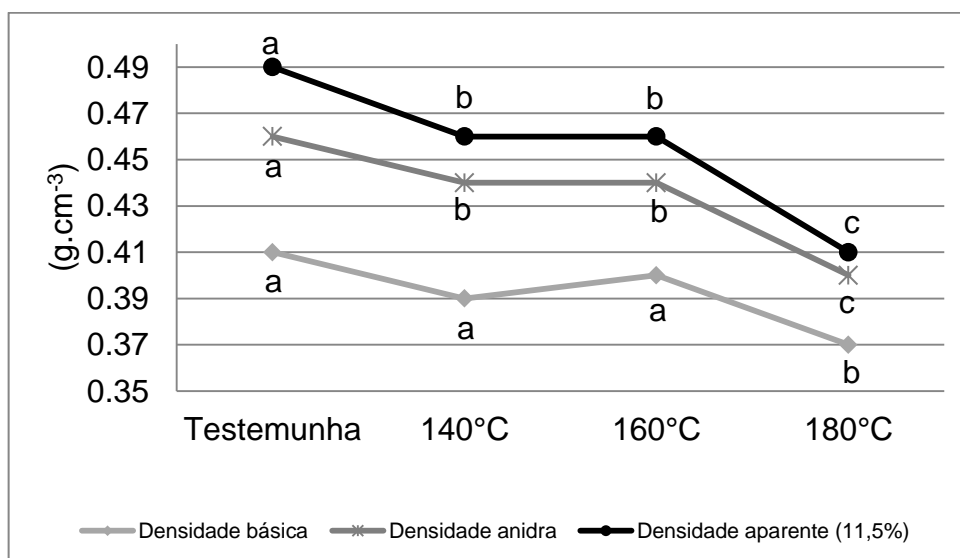


FIGURA 3.8 - DIFERENTES DENSIDADES DA MADEIRA DE ACORDO COM O TRATAMENTO

Como se pode observar na TABELA 3.4 e na FIGURA 3.8, a densidade da madeira de *Eucalyptus grandis* foi reduzida de maneira significativa pela modificação térmica, em que quanto maior a temperatura do processo maior a redução da densidade. Contudo, esta afirmação deve ser analisada em termos gerais, porque não houve efeito significativo do aumento de 20°C entre os tratamentos 140°C e 160°C na densidade.

As maiores reduções na densidade foram no tratamento 180°C, correspondente a maior temperatura utilizada. Para as densidades básica, anidra e aparente as reduções foram de, respectivamente, 9,8, 13,0 e 16,3%. A redução da densidade é decorrente da perda de massa dos constituintes da parede celular, que também é a mesma fonte de redução da higroscopicidade e do inchamento da madeira. No entanto, caso a perda de massa seja demasiada, acarretará em perdas indesejáveis na resistência mecânica da madeira, que também é diretamente relacionada com a densidade.

A redução da densidade com o aumento da temperatura encontra-se de acordo com o relatado na literatura para os processos industriais europeus. A madeira do processo ThermoWood® sofre reduções de até 12,5% na densidade, levando-se em consideração o processo de maior temperatura (230°C) (FINNISH THERMOWOOD ASSOCIATION, 2003). O processo Plato® causa reduções de até 10% na densidade da madeira (PLATOWOOD, 2011), enquanto no processo Retification® tal redução pode ser da ordem de 4 a 9% (RETIWOOD, 2011). Infelizmente, os processos europeus ao descreverem a redução da densidade não indicam de qual se trata (anidra, básica ou aparente), impossibilitando a realização de uma comparação mais precisa. Porém, todos são claros ao dizer que a densidade da madeira modificada termicamente é reduzida.

Calonego (2009) também observou reduções significativas das densidades anidra e aparente da madeira de *Eucalyptus grandis* com o aumento da temperatura. O autor informou reduções na densidade anidra de 3,6, 2,1 e 6,7%, respectivamente para os tratamentos 140, 160 e 180°C e, da mesma forma, na densidade aparente (12%) de 3,8, 2,6 e 7,4%. As reduções em ambas as densidades obtidas por Calonego (2009) em escala laboratorial foram inferiores àquelas do presente trabalho.

Batista *et al.* (2011), porém, relataram maiores reduções na densidade anidra, da ordem de 17,86% a 21,43%, para a madeira de *Eucalyptus grandis* modificada em escala laboratorial. No entanto, tais resultados foram alcançados com a utilização de temperatura de 230°C, ou seja, superior em 50°C ao tratamento de temperatura mais elevada utilizado no presente trabalho.

No caso da densidade básica, os tratamentos 140 e 160°C não tiveram as suas densidades alteradas significativamente pela modificação térmica, o que é um resultado desejável. No entanto, conforme os resultados obtidos por Brito *et al.* (2006), Calonego (2009), Araújo (2010) e Batista *et al.* (2011), pode-se concluir que a densidade básica não é um bom parâmetro para a análise da redução da densidade, porque não foi observado efeito significativo da modificação térmica nos diferentes tratamentos.

De fato, a análise da densidade básica pode levar a conclusões conflitantes, uma vez que Araújo (2010), Batista *et al.* (2011) e Lengowski (2011) observaram aumento significativo da densidade básica da madeira modificada em relação à original. Isto poderia levar à conclusão, por exemplo, de que o inchamento da madeira modificada aumentaria, o que de fato não ocorreu. Outras suposições errôneas também poderiam ser feitas para a resistência mecânica, por exemplo.

Desse modo, Calonego (2009) e Batista *et al.* (2011) propuseram a densidade anidra como o melhor parâmetro para a análise da redução da densidade. A densidade básica é a relação entre massa anidra e volume saturado. Como resultado da modificação térmica, ocorre perda de massa em relação à madeira original. Da mesma forma, a madeira torna-se menos higroscópica e incha menos, causando redução do volume saturado em relação à madeira original.

Assim, numerador e denominador da divisão são reduzidos e, caso ambas as reduções sejam proporcionais, o resultado não se alterará em relação à madeira original. Ou seja, ambos são alterados em termos absolutos, mas geram um mesmo quociente, que também seria gerado caso não houvesse processamento da madeira. Por isso a densidade básica não é um bom parâmetro para a avaliação da redução da densidade.

Já no caso das densidades anidra e aparente, o efeito da umidade é eliminado, porque tanto numerador (massa) quanto denominador (volume) são obtidos em uma mesma condição de umidade, tornando viável a comparação entre madeira modificada e original. Para as densidades anidra e aparente (11,5%), as médias dos tratamentos 140 e 160°C não diferiram estatisticamente e, de fato, foram também numericamente iguais ($\rho_0 = 0,44 \text{ g.cm}^{-3}$ e $\rho_{\text{aparente}} = 0,46 \text{ g.cm}^{-3}$), correspondendo a perdas de densidade de, respectivamente, 4,35 e 6,12%. Estes

resultados foram inferiores àqueles do tratamento a 180°C, e assemelham-se mais com os obtidos nos processos europeus.

De modo semelhante, Calonego (2009) observou que as densidades básica e anidra entre os tratamentos a 140 e 160°C também não diferiram estatisticamente, para a madeira de *Eucalyptus grandis* modificada em escala laboratorial.

5.6 TESTE DE IDENTIDADE DE MODELOS DE REGRESSÃO

Na TABELA 3.5 encontram-se os melhores modelos de regressão ajustados entre inchamento volumétrico total e as diferentes densidades, por tratamento.

TABELA 3.5 - MODELOS DE REGRESSÃO AJUSTADOS

DENSIDADE ANIDRA		
TRATAMENTOS	EQUAÇÃO AJUSTADA	R ² (%)
Testemunha	$\hat{Y}_1 = 29,50 - 79,45673 * X + 95,58580 ** X^2$	73,1
140°C	$\hat{Y}_2 = 3,72 + 16,98277 ** X$	34,8
160°C	$\hat{Y}_3 = 5,00 + 8,76485 ** X$	25,9
180°C	$\hat{Y}_4 = 1,87 + 17,24220 ** X$	38,9
DENSIDADE APARENTE (11,5%)		
TRATAMENTOS	EQUAÇÃO AJUSTADA	R ² (%)
Testemunha	$\hat{Y}_1 = 29,87 - 76,73776 * X + 87,23849 ** X^2$	74,4
140°C	$\hat{Y}_2 = 3,65 + 16,42408 ** X$	33,8
160°C	$\hat{Y}_3 = 5,79 + 6,64217 * X$	17,2
180°C	$\hat{Y}_4 = 1,97 + 16,50202 ** X$	41,4
DENSIDADE BÁSICA		
TRATAMENTOS	EQUAÇÃO AJUSTADA	R ²
Testemunha	$\hat{Y}_1 = 32,24 - 103,94661 * X + 140,33071 ** X^2$	69,1
140°C	$\hat{Y}_2 = 3,98 + 18,26790 ** X$	27,4
160°C	$\hat{Y}_3 = 5,32 + 8,72531 * X$	21,1
180°C	$\hat{Y}_4 = 1,78 + 18,98637 ** X$	36,1

Y: inchamento total (%). X: densidade (g.cm⁻³). *significativo a 5%. **significativo a 1%.

Para o tratamento Testemunha, o modelo quadrático foi o melhor (estatisticamente significativo e com maior R^2) para a predição do inchamento total utilizando-se qualquer densidade, enquanto a equação da reta o foi para os tratamentos modificados termicamente. Desta forma, o teste de identidade de modelos não pode ser aplicado aos quatro tratamentos, mas apenas aos correspondentes ao processo de modificação térmica, porque o modelo estatístico do tratamento Testemunha é originalmente diferente dos demais.

Os modelos ajustados gerados provam que existe relação funcional e significativa entre as diferentes densidades e o inchamento volumétrico total. Analisando-se os valores de R^2 , notou-se que melhores equações ajustadas foram obtidas da densidade aparente (11,5%) para os tratamentos Testemunha e 180°C, enquanto a densidade anidra foi melhor para 140 e 160°C. Para nenhum dos tratamentos a densidade básica gerou melhores equações, reafirmando que esta densidade não é um bom indicador para a análise da madeira modificada termicamente.

Apesar das equações geradas para a predição do inchamento volumétrico total terem sido estatisticamente significativas, elas não são recomendadas para os tratamentos modificados termicamente. Isto se deve aos baixos valores de R^2 obtidos pelas melhores equações dos tratamentos 140, 160 e 180°C, que foram respectivamente 34,8, 25,9 e 41,4%, que indicam que tais equações explicam pouco da relação entre as variáveis densidade e inchamento. Apenas as equações obtidas para o tratamento Testemunha são recomendadas para utilização, principalmente valendo-se da densidade aparente (11,5%), que foi estatisticamente significativa e apresentou R^2 igual a 74,4%.

Para todas as densidades analisadas, o teste de identidade de modelos indicou que pelo menos um dos modelos diferiu estatisticamente entre os tratamentos, em que as estatísticas calculadas no teste F para as densidades anidra, aparente e básica foram, respectivamente, 49,00**, 48,69** e 53,25**. Desta forma, pelo menos um dos modelos (por densidade) não foi estatisticamente igual, e testaram-se em seguida quais modelos diferiram estatisticamente entre si (TABELA 3.6).

Conforme os resultados apresentados na TABELA 3.6 os modelos de todos os tratamentos diferiram estatisticamente entre si, com pelo menos 95% de confiança, para todas as densidades analisadas. Assim, apesar de possuírem o mesmo modelo estatístico (primeiro grau), não foi possível estabelecer uma equação comum entre os tratamentos, para nenhuma das densidades analisada.

TABELA 3.6 - TESTE DE IDENTIDADE DE MODELOS ENTRE OS TRATAMENTOS MODIFICADOS TERMICAMENTE, DE ACORDO COM A DENSIDADE

DENSIDADE ANIDRA			
TRATAMENTOS	G.L. numerador	G.L. denominador	F
140 x 160°C	2	56	85,45**
140 x 180°C			32,62**
160 x 180°C			3,78*
DENSIDADE APARENTE (11,5%)			
TRATAMENTOS	G.L. numerador	G.L. denominador	F
140 x 160°C	2	56	83,56**
140 x 180°C			27,03**
160 x 180°C			4,81*
DENSIDADE BÁSICA			
TRATAMENTOS	G.L. numerador	G.L. denominador	F
140 x 160°C	2	56	84,90**
140 x 180°C			40,83**
160 x 180°C			3,63*

G.L.: graus de liberdade. *significativo a 5%. **significativo a 1%.

Os resultados dos testes de identidade de modelos reafirmam o efeito da modificação térmica na movimentação dimensional, em que a densidade torna-se menos significativa no inchamento, por causa da redução permanente da higroscopicidade. Este resultado encontra-se em desacordo com o que é normalmente aceito para a madeira, em que são obtidas boas correlações entre densidade e movimentação dimensional, com valores de coeficiente de determinação próximos à unidade (KOLLMANN; CÔTÉ JUNIOR, 1968; TSOUKIS, 1991).

Isso mostra, em acordo com a mudança que ocorre na composição química, que a madeira modificada termicamente realmente se torna um material diferente daquele que a gerou.

6 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

- A madeira modificada termicamente tornou-se menos higroscópica e mais estável dimensionalmente, em que estes resultados foram diretamente relacionados com a temperatura.
- O efeito da redução da higroscopicidade no aumento da estabilidade dimensional foi maior do que aquele da redução da densidade, em que o inchamento volumétrico se comportou de modo semelhante à higroscopicidade.
- A redução da higroscopicidade foi causada pela perda de massa de holocelulose e pelo aumento do teor de extrativos, que foram transformados majoritariamente pela degradação das hemiceluloses.
- A madeira modificada termicamente tornou-se menos densa, decorrente da perda de massa sobretudo de hemiceluloses, em que a maior redução ocorreu à maior temperatura (180°C).
- Não se recomenda a utilização da densidade básica para estudos sobre a alteração da densidade de madeira modificada termicamente, mas sim, a utilização de qualquer densidade aparente.
- Recomenda-se o estudo da umidade final da madeira após o processamento, principalmente com a utilização de aparelhos elétricos medidores de umidade, que é o método mais utilizado na indústria.

REFERÊNCIAS

- ALZATE, S. B. A.; TOMAZELLO FILHO, M.; PIEDADE, S. M. S. Variação longitudinal da densidade básica da madeira de clones de *Eucalyptus grandis* Hill ex Maiden, *Eucalyptus saligna* Sm. e *E. grandis* x *urophylla*. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, n. 68, p. 87-95, 2005.
- ARAÚJO, S. de O. **Propriedades de madeiras termorretificadas**. 77 f. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2010.
- BATISTA, D. C.; KLITZKE, R. J. Influência do tempo e temperatura de retificação térmica na umidade de equilíbrio da madeira de *Eucalyptus grandis* Hill ex Maiden. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 38, n. 86, p. 255-261, 2010.
- BATISTA, D. C.; KLITZKE, R. J.; SANTOS, C. V. T. Densidade e retratibilidade da madeira de clones de três espécies de *Eucalyptus*. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 20, n. 4, p. 665-674, 2010.
- BATISTA, D. C.; TOMASELLI, I.; KLITZKE, R. J. Efeito do tempo e temperatura de modificação térmica na redução do inchamento máximo da madeira de *Eucalyptus grandis* Hill ex Maiden. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 21, n. 3, p. 533-540, 2011.
- BORGES, L. M.; QUIRINO, W. F. Higroscopicidade da madeira de *Pinus caribaea* var. *hondurensis* tratado termicamente. **Biomassa & Energia**, Viçosa, MG, v. 1, n. 2, p. 173-182, 2004.
- BRITO, J. O.; GARCIA, J. N.; BORTOLETTO JÚNIOR, G.; PESSOA, A. M. C.; SILVA, P. H. M. Densidade básica e retratibilidade da madeira de *Eucalyptus grandis*, submetida a diferentes temperaturas de termorretificação. **Cerne**, Lavras, v. 12, n. 2, p. 182-188, 2006.
- BURGER, L. M.; RICHTER, H. G. **Anatomia da Madeira**. São Paulo: Nobel, 1991.
- CALONEGO, F. W. **Efeito da termorretificação nas propriedades físicas, mecânicas e na resistência a fungos deterioradores da madeira de *Eucalyptus grandis* Hill ex. Maiden**. 149 f. Tese (Doutorado em Agronomia) – Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual de São Paulo, Botucatu, 2009.
- CINIGLIO, G. **Avaliação da secagem de madeira serrada de *E. grandis* e *E. urophylla***. 73 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologia de Madeiras) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1998.
- COMISIÓN PANAMERICANA DE NORMAS TÉCNICAS (COPANT). **COPANT 462: Método de determinación de la contracción**. Buenos Aires, 1972.
- COST ACTION E22: Environmental optimisation of wood protection, 2001, Antibes. **Review on heat treatments of Wood**. Hamburg: The Federal Research Centre for Forestry and Forest Products Information and Documentation, 2001.
- ESTEVES, B. M.; PEREIRA, H. M. Wood modification by heat treatment: a review. **BioResources**, Raleigh, v. 1, n. 4, p. 370-404, 2009.

FINNISH THERMOWOOD ASSOCIATION. **ThermoWood® handbook** Helsink, 2003.

GLASS, S. V.; ZELINKA, S. L. Moisture relations and physical properties of wood. In: FOREST PRODUCTS LABORATORY. **Wood Handbook**: wood as an engineering material. Madison: United States Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory, 2010. p. 4-1 – 4-19.

GONÇALEZ, J. C.; BREDAS, L. de C.; BARROS, J. F. M.; MACEDO, D. G.; JANIN, G.; COSTA, A. F. de; VALE, A. T. do. Características tecnológicas das madeiras de *Eucalyptus grandis* W.Hill ex Maiden e *Eucalyptus cloeziana* F. Muell visando ao seu aproveitamento na indústria moveleira. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 16, n. 3, p. 329-341, 2006.

GOULART, M.; HASELEIN, C. R.; HOPPE, J. M.; FARIAS, J. A.; PAULESKI, D. T. Massa específica básica e massa seca de madeira de *Eucalyptus grandis* sob o efeito do espaçamento de plantio e da posição axial do tronco. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 13, n. 2, p. 167-175, 2003.

HILL, C. **Wood modification**: chemical, thermal and other processes. West Sussex: John Wiley & Sons, 2006.

JANKOWSKY, I. P.; GALVÃO, A. P. M. Influência do teor de extrativos na umidade de equilíbrio da madeira. **IPEF**, Piracicaba, n. 18, p. 1-33, 1979.

KOLLMANN, F. F. P.; CÔTÉ JUNIOR, W. A. **Principles of wood science and technology**: solid wood. Berlin: Springer, 1968.

LENGOWSKI, E. C. **Efeito da termorreificação nas propriedades anatômicas, físico-mecânicas e químicas das madeiras de *Pinus taeda*, *Eucalyptus grandis* e *Tectona grandis***. 103 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Industrial Madeireira) – Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

LIMA, J. T.; ROSADO S. C. S.; OLIVEIRA, A. D. Variação da densidade da madeira de *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus tereticornis* e *Eucalyptus camaldulensis* no sentido longitudinal dos caules. **Ciência e Prática**, Lavras, v. 16, n. 1, p. 123-127, 1992.

LOPES, C. S. D. **Caracterização da madeira de três espécies de eucalipto para uso em movelaria**. 88 f. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2007.

MENZ HOLZ. **Catálogo**. Disponível em: <<http://www.menz-holz.de/de/flash/catalog/oht/#/0>>. Acesso em: 17/7/2012.

MODES, K. S. **Efeito da retificação térmica nas propriedades físico-mecânicas e biológicas das madeiras de *Pinus taeda* e *Eucalyptus grandis***. 99 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) – Departamento de Ciências Florestais, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2010.

OLIVEIRA, J. T. da S. **Caracterização da madeira de eucalipto para a construção civil**. 429 f. Tese (Doutorado em Engenharia) –Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1998.

PANSHIN, A. J.; DE ZEEUW, C. de. **Textbook of Wood Technology**. 4. ed. New York: McGraw-Hill. 1980.

PERDURE. Disponível em: <<http://www.perdure.com/PerdurePortal/DesktopDefault.aspx?tabindex=0&tabid=24>> . Acesso em: 22/5/2011.

PEREIRA, J.C.D.; STURION, J.A.; HIGA, A.R.; HIGA, R.C.V.; SHIMIZU, J.Y. Características da madeira de algumas espécies de eucaliptos plantadas no Brasil. **Documentos da Embrapa Florestas**, Colombo, n. 38, 2000.

PINCELLI, A. L. P. S. M. **Efeito da termorreificação no envernizamento, colagem e cor da madeira de *Eucalyptus saligna* e *Pinus caribaea* var. *hondurensis***. 115 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Madeiras–Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, (Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1999.

PINHEIRO, P. C. C.; SAMPAIO, R. S.; REZENDE, M. E. A. **A produção de carvão vegetal: teoria e prática**. 2. ed. Belo Horizonte, 2008.

PLATOWOOD. Disponível em: <<http://www.platowood.nl/languages/english>>. Acesso em: 4/11/2011.

REGAZZI, A.J. Teste para verificar a identidade de modelos de regressão e a igualdade de parâmetros no caso de dados de delineamentos experimentais. **Ceres**, Viçosa, MG, v.46, n.266, p. 383-409, 1999.

RETIWOOD. Disponível em: <<http://www.retiwood.com>>. Acesso em: 17/5/ 2011.

REZENDE, M. A. de. Retratibilidade da madeira de *Pinus caribaea* var. *hondurensis* e *Eucalyptus grandis* e suas relações com a umidade e densidade. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, n. 64, p. 120-127, 2003.

RIBEIRO JÚNIOR, J. I. **Análises estatísticas no SAEG**. Viçosa, MG: UFV, 2001.

SANTOS, J. A. Mechanical behaviour of Eucalyptus wood modified by heat. **Wood Science and Technology**, Berlin, v. 34, n. 1, p. 39-43, 2000.

SIAU, J. F. **Wood: influence of moisture on physical properties**. Virginia: Department of Wood Science and Forest Products, Virginia Polytechnic Institute and State University, 1995.

SILVA, J. de C. **Caracterização da madeira de *Eucalyptus grandis* Hill ex. Maiden, de diferentes idades, visando a sua utilização na indústria moveleira**. 160 f. Tese (Doutorado em Ciências Florestais) – Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2002.

SKAAR, C. **Water in wood**. Syracuse: Syracuse University Press, 1972.

SPIEGEL, M. R. **Estatística**. 3. ed. São Paulo: Pearson Education do Brasil, 1994.

STAMM, A. J. **Wood and cellulose science**. New York: The Ronald Press, 1964.

TOMAZELLO FILHO, M. Estrutura anatômica da madeira de oito espécies de eucalipto cultivadas no Brasil. **IPEF**, Piracicaba, n. 29, p. 25-36, 1985.

TREVISAN, R.; HASELEIN, C. R; MELO, R. R. de; STANGERLIN, D. M.; BELTRAME, R.; GATTO, D. A.; CALEGARI, L. Variação radial da massa específica básica da madeira de *Eucalyptus grandis* W. Hill ex Maiden. **Floresta**, Curitiba, v. 38, n. 3, 2008.

TSOUMIS, G. T. **Science and technology of wood**: structure, properties, utilization. New York: Chapman & Hall, 1991.

VITAL, B.R. Métodos de determinação da densidade da madeira. Boletim Técnico nº1. Viçosa, MG: **Sociedade de Investigações Florestais**, 21 p. 1984.

XIE, Y; LIU, Y; SUN, Y. Heat treated wood and its development. **Journal of Forestry Research**, Berlin, v. 13, n. 3, p. 224-230. 2002.

Capítulo 4 – Resistência mecânica da madeira de *Eucalyptus grandis* modificada termicamente pelo processo VAP HolzSysteme®

RESUMO

Depois das propriedades físicas, as mecânicas são as mais comumente analisadas em Ciência e Tecnologia da Madeira. A avaliação da resistência mecânica da madeira é necessária porque todas as suas utilizações na forma sólida demandam deste conhecimento para possibilitar o adequado dimensionamento dos produtos. No caso daqueles oriundos de madeira modificada termicamente, a determinação dessas propriedades é fundamental, porque a redução na resistência mecânica é conhecida como o maior prejuízo conferido à madeira pelo processo. O objetivo deste capítulo foi analisar o efeito da modificação térmica realizada pelo processo VAP HolzSysteme® na resistência mecânica da madeira de *Eucalyptus grandis*, em especial as propriedades de flexão estática, compressão paralela às fibras, dureza Janka e desgaste abrasivo. Para tanto, foram realizados ensaios de flexão estática e compressão paralela às fibras, determinando-se os módulos de ruptura e elasticidade em ambos, e os ensaios de dureza Janka transversal, tangencial e radial, todos de acordo com as normas da *Comisión Panamericana de Normas Técnicas* (COPANT). O ensaio de resistência ao desgaste abrasivo foi realizado conforme norma da *American Society for Testing and Materials* (ASTM). De modo geral, a modificação térmica causou redução na resistência mecânica da madeira, por causa da perda de massa, em que a redução foi diretamente relacionada com a temperatura. O módulo de ruptura na flexão estática foi a propriedade mais afetada pelo processo, por causa da estreita relação com a perda de massa de hemiceluloses. O contrário ocorreu para o módulo de elasticidade na compressão paralela às fibras, que está mais relacionado com a lignina, que não sofreu perda de massa. A rigidez foi menos afetada pelo processo do que a resistência máxima de ruptura, de acordo com os ensaios de flexão e compressão. Isto ocorreu porque a rigidez é mais dependente dos teores de celulose e lignina, que não sofreram perda de massa, ao passo que a resistência máxima de ruptura está mais relacionada com as hemiceluloses, que foram os constituintes mais degradados da parede celular. O módulo de ruptura na compressão paralela às fibras e a dureza Janka não foram alterados com a utilização de até 140°C, porém começaram a sofrer redução a 160°C, e o mesmo ocorreu com o módulo de elasticidade até a temperatura de 160°C, sofrendo redução à maior temperatura utilizada (180°C). A dureza Janka foi maior na face transversal (topo) do que nas demais, e a tendência geral foi de não haver diferença entre as faces tangencial e radial. A dureza demonstrou-se estreitamente relacionada com o teor de holocelulose. A madeira modificada termicamente tornou-se mais resistente ao desgaste abrasivo, até a temperatura de 160°C, e esta foi a única propriedade que aumentou significativamente em resposta ao processo e, da mesma forma, foi a única que não apresentou relação definida com os constituintes químicos da parede celular.

Palavras-chave: Flexão estática. Compressão paralela às fibras. Dureza Janka. Desgaste abrasivo.

Chapter 4 – Mechanical resistance of thermally modified *Eucalyptus grandis* wood by the VAP HolzSysteme® process

ABSTRACT

After the physical properties, the mechanical ones are most commonly analyzed in Wood Science and Technology. The evaluation of mechanical resistance of wood is necessary because all of its uses in solid products need this knowledge to permit proper sizing of products. Particularly in those of thermally modified wood, the determination of mechanical properties is primordial, because the loss in mechanical resistance is known as the main prejudice imparted to wood due to thermal modification. The aim of this chapter was to evaluate the effect of VAP HolzSysteme® thermal modification process on the mechanical properties of *Eucalyptus grandis* wood, particularly static bending, compression parallel to the fibers, Janka hardness and wear resistance. There were done tests of static bending and compression parallel to the fibers, and in both there were determined the moduli of rupture and elasticity, and tests of Janka hardness on the transversal, tangential and radial faces, all according to standards of COPANT – *Comisión Panamericana de Normas Técnicas* (Panamerican Committee of Technical Standards). Wear resistance test was done according to a standard of the ASTM – American Society for Testing and Materials. In general, thermal modification reduced mechanical resistance of wood, due to mass loss, and the reduction was directly related to temperature. Modulus of rupture in static bending was the most affected property by the process, due to its relation to the mass loss of hemicelluloses. The opposite happened for modulus of elasticity in compression parallel to the fibers, which is more related to lignin, that did not lose mass. Elasticity was less affected by the process than ultimate load, according to bending and compression tests. That was because elasticity is more related to cellulose and lignin contents, which did not suffer mass loss, while ultimate load is more dependent on hemicelluloses, that were the most degraded constituents of the cell wall. Modulus of rupture in compression parallel to the fibers and Janka hardness were not altered until 140°C, but lost resistance at 160°C. The same happened with modulus of elasticity until 160°C, which lost resistance at the highest temperature of process (180°C). Janka hardness was higher in the cross section face (top) than in the other ones and, in general, there was no significant difference between tangential and radial faces. Janka hardness was strongly related to holocellulose content. Thermally modified wood became more resistant to wear, until 160°C, and this was the only mechanical property that increased as result of the process and, the same way, was the only property that did not present any definite relation to the chemical composition of wood.

Key words: Static bending. Compression parallel to the fibers. Janka hardness. Wear.

1 INTRODUÇÃO

Depois das propriedades físicas, as mecânicas são as mais comumente analisadas em Ciência e Tecnologia da Madeira. A resistência mecânica é mais difícil de ser avaliada, pois depende de máquinas de ensaios, que são equipamentos mais caros que os comumente utilizados na determinação das propriedades físicas. Além da máquina de ensaios, ainda são necessários acessórios e implementos específicos, de acordo com o tipo de resistência a ser avaliada.

Contudo, torna-se extremamente necessária a caracterização mecânica da madeira, uma vez que todas as suas utilizações na forma sólida demandam deste conhecimento para possibilitar o adequado dimensionamento dos produtos. Tal caracterização torna-se ainda mais importante quando se deseja utilizar a madeira na construção civil.

A madeira utilizada na caracterização mecânica encontra-se comumente na forma de corpos de prova de pequenas dimensões, livres de defeitos, tais como nós, desvios de grã, bolsas de resina ou goma, e rachaduras, que possam reduzir a resistência. Porém, sabe-se que a madeira em serviço raramente se encontrará nestas condições, por causa da origem natural da sua formação nas árvores, e do baixo aproveitamento que ocorreria em se utilizar apenas madeira sem estas características. Portanto, os assim chamados “defeitos” são intrínsecos ao material e devem ser manejados da melhor forma possível pelos técnicos que empregam a madeira.

Apesar dessas limitações, o tipo de caracterização mecânica apresentado tem sido largamente utilizado para comparação entre espécies e materiais, buscando-se escolher os mais adequados para cada tipo de utilização. Ainda, tem sido utilizada uma série de constantes, fatores de correção e equações com o objetivo de corrigir esses resultados superestimados, transformando-os em outros, mais representativos da madeira com suas características naturais.

Neste trabalho os ensaios mecânicos não foram realizados com o intuito de caracterizar a madeira de *Eucalyptus grandis*, mas sim, de avaliar o efeito da modificação térmica na resistência mecânica. Por isto, alguns corpos de prova

testados não foram excluídos da amostragem, mesmo não estando livres de defeitos, porque estes foram respostas do processo de modificação agregado a cada tratamento.

A madeira modificada termicamente tem sido comumente apresentada como um material com maior estabilidade dimensional e resistência à deterioração por organismos xilófagos. Porém, estes benefícios são acompanhados por considerável redução na resistência mecânica, em que este é o pior prejuízo trazido à madeira pelo processo.

Assim, o desafio das empresas detentoras das patentes dos processos europeus tem sido atingir um ponto ótimo nas variáveis do processamento, em que os benefícios conferidos à madeira pela modificação térmica se equilibrem com a redução da resistência mecânica. Para tanto, o produto é um dos fatores mais importantes a serem considerados, seguido pela espécie madeireira, tipo de aquecimento e gás condutor do calor, temperatura final e duração do processo.

2 OBJETIVOS

O objetivo deste capítulo foi analisar o efeito da modificação térmica do processo VAP HolzSysteme® na resistência mecânica da madeira de *Eucalyptus grandis*, em que foram avaliadas as seguintes propriedades:

- Flexão estática;
- Compressão paralela às fibras;
- Dureza Janka;
- Resistência ao desgaste abrasivo.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 RESISTÊNCIA MECÂNICA DA MADEIRA

Os valores de resistência mecânica são estimativas numéricas da capacidade de um material resistir às forças externas que tendem a causar deformação no mesmo (WINANDY; ROWELL, 1984; TSOUMIS, 1991). A madeira pode ser descrita como um material ortotrópico, ou seja, possui propriedades mecânicas únicas e independentes nos diferentes eixos mutuamente perpendiculares (longitudinal, radial e tangencial) (KRETSCHMANN, 2010).

Os conceitos de esforço (do Inglês *stress*) e deformação são fundamentais para a compreensão da resistência mecânica da madeira. O esforço (σ) é uma medida das forças internas apresentadas por um material, em resposta a aplicação de carregamento externo (WINANDY; ROWELL, 1984).

Para a madeira, são três os principais tipos de esforços: tração, compressão e cisalhamento (WINANDY; ROWELL, 1984; TSOUMIS, 1991). O esforço de flexão é uma combinação dos três anteriores, e é caracterizado pela distorção rotacional ou flexão do corpo. Na FIGURA 4.1 encontra-se a representação desses esforços.

A deformação (ϵ) é uma medida da capacidade do material em mudar de forma, ou seja, alongar ou comprimir, quando submetido a esforço (WINANDY; ROWELL, 1984), e na FIGURA 4.2 encontra-se um diagrama típico de esforço-deformação. Em materiais elásticos, a relação entre esforço e deformação é linear, ou seja, uma unidade de esforço corresponde a uma unidade de deformação. Este conceito é delimitado por um ponto chamado de limite de proporcionalidade (ou elástico), em que, acima dele, o aumento da carga causa deformação maior e não proporcional (plástica), até a ruptura do material (WINANDY; ROWELL, 1984; TSOUMIS, 1991).

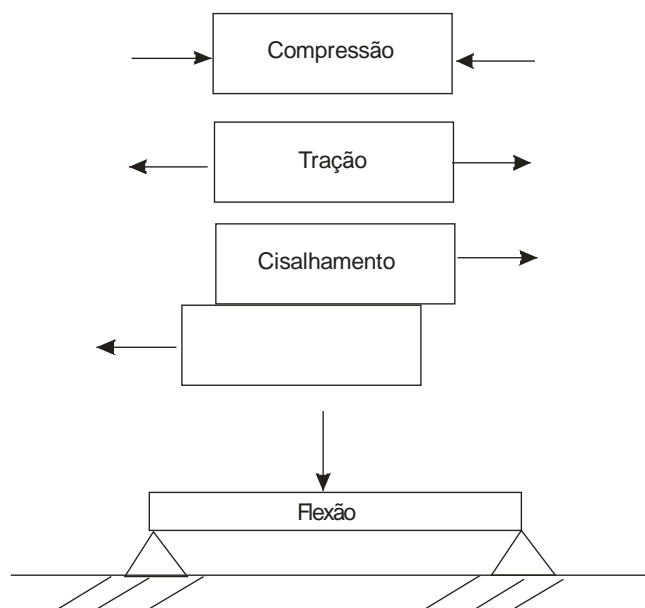


FIGURA 4.1 - REPRESENTAÇÃO DOS ESFORÇOS AXIAIS (COMPRESSÃO, TRAÇÃO E CISALHAMENTO) E FLEXURAL

FONTE: Modificado de Winandy e Rowell (1984)

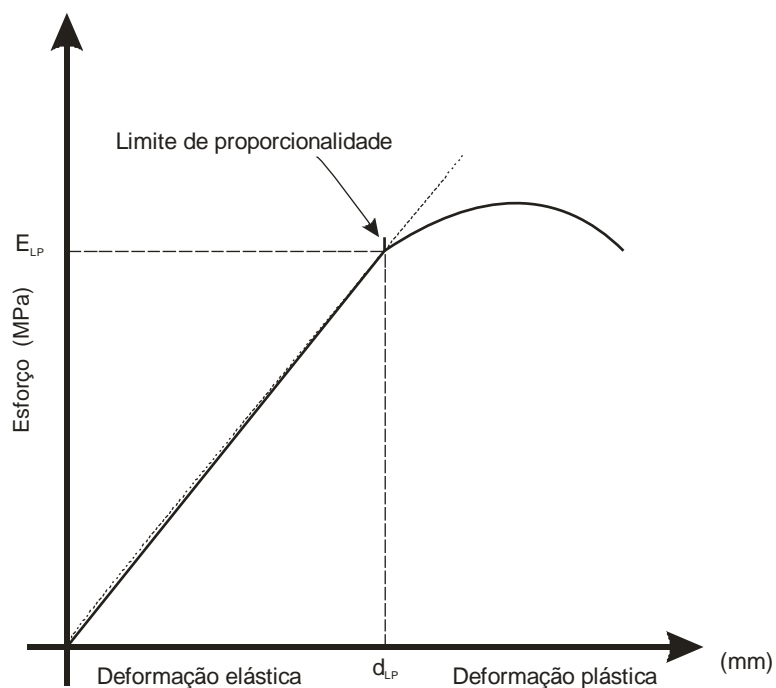


FIGURA 4.2 - DIAGRAMA TÍPICO DE ESFORÇO-DEFORMAÇÃO DA MADEIRA

E_{LP} : esforço no limite de proporcionalidade. d_{LP} : deformação no limite de proporcionalidade.

FONTE: Modificado de Winandy e Rowell (1984)

A elasticidade de um material significa que, deformações produzidas por esforços de pequena magnitude são completamente recuperadas após a remoção

da carga. Quando o material é carregado em níveis mais elevados, a deformação plástica (ou falha) pode ocorrer (KRETSCHMANN, 2010). Portanto, a elasticidade ocorre abaixo do limite de proporcionalidade, e se o carregamento continuar além deste, parte da deformação será permanente (TSOUMIS, 1991).

A madeira possui módulos de elasticidade em todas as direções estruturais, que são comumente determinados em ensaios de compressão e flexão estática (KRETSCHMANN, 2010). Um elevado valor de módulo de elasticidade indica que o material é rígido, ou seja, difícil de flexionar e que pode resistir a grandes cargas sem exibir deformação permanente. O contrário do conceito de elasticidade é a viscosidade, que também pode ser chamada de plasticidade (TSOUMIS, 1991).

São muitos os fatores que afetam a resistência mecânica da madeira, que podem ser agrupados em: internos, externos e antrópicos. Os fatores internos são aqueles inerentes à própria estrutura anatômica da madeira, como ângulo microfibrilar, grã, nós, orientação dos anéis de crescimento, tipos de lenho (juvenil, adulto, cerne, alburno, de reação) e canais de resina. Os fatores externos são representados pelo meio físico em que a madeira está exposta, e incluem umidade relativa, temperatura, pH, fogo, precipitação e radiações. A duração, tipo e taxa de carregamento, impregnação com produtos químicos (preservativos e retardantes de fogo) e outras ações decididas e manejadas pelo homem constituem os fatores antrópicos. Não pode ser esquecida a biodeterioração sofrida pela madeira em serviço, causada por fungos e insetos (WINANDY; ROWELL, 1984; TSOUMIS, 1991; KRETSCHMANN, 2010).

Com relação às florestas plantadas e manejadas para a produção de madeira, os tratos culturais e silviculturais exercem influência na qualidade da madeira. Por exemplo, a adubação aos cinco anos de idade, após o desbaste, causou a redução da compressão paralela às fibras e do módulo de ruptura na flexão estática da madeira de *Eucalyptus grandis* aos 21 anos. A resistência mecânica da madeira aumentou significativamente da medula para a casca, e também houve diferença nos resultados obtidos entre diferentes toras de uma mesma árvore (LIMA; GARCIA, 2011).

Contudo, para a caracterização de pequenas amostras livres de defeitos, com a utilização de ensaios padronizados em laboratório, os principais fatores

considerados são a densidade e a umidade (TSOUMIS, 1991; ARNOLD, 2010). Os demais são minimizados pela seleção e amostragem da madeira para os ensaios, e são mais relevantes quando esta é utilizada em condições práticas de serviço.

As propriedades mecânicas da madeira são afetadas pelas variações de umidade. Em geral, quando a umidade diminui, a resistência aumenta, e vice e versa. Por causa do efeito da umidade, e para que os valores sejam comparáveis, as propriedades mecânicas são determinadas em teores constantes, em condição saturada ou a uma determinada umidade de equilíbrio com o ambiente, em geral de 12 a 15% (TSOUMIS, 1991; ARNOLD, 2010).

A madeira modificada termicamente tem a higroscopicidade reduzida em relação à original, notadamente por causa da perda de massa de hemiceluloses. Isto resulta na obtenção de menores umidades de equilíbrio, o que é benéfico para o aumento da resistência mecânica da madeira em serviço (FINNISH THERMOWOOD ASSOCIATION, 2003; BORREGA; KÄRENLAMPI, 2008).

Comprovou-se que as madeiras modificadas termicamente de *Fagus sylvatica* e *Picea abies* comportaram-se identicamente à original, em que acréscimos sucessivos no teor de umidade levam a reduções dos módulos de ruptura e elasticidade na flexão estática. Porém, a proporção de redução da resistência com o aumento da umidade foi menor na madeira modificada do que na original, provando que aquela se tornou menos susceptível às mudanças da umidade, ou seja, menos higroscópica (ARNOLD, 2010).

Contudo, o efeito da redução da higroscopicidade na resistência possui margem pequena. Por exemplo, os módulos de ruptura e elasticidade (flexão estática) da madeira modificada de *Picea abies* aumentaram por causa da redução da higroscopicidade, até à perda de massa de apenas 2 e 3%, respectivamente (BORREGA; KÄRENLAMPI, 2008).

A densidade é o melhor e mais simples índice que se correlaciona com a resistência mecânica da madeira livre de defeitos, porque maiores densidades são resultantes de maior proporção de células com paredes espessas e lumes pequenos, significando mais material para a distribuição dos esforços (TSOUMIS,

1991). As propriedades mecânicas da madeira tendem a apresentar uma relação linear e positiva com a densidade (KRETSCHMANN, 2010).

A madeira de *Eucalyptus grandis* aos 21 anos possui forte dependência entre a posição radial na tora, a densidade aparente (12%) e a compressão paralela às fibras, em que se pode estimar a resistência com base na densidade com elevado nível de confiança estatística (LIMA; GARCIA, 2011).

A fibra é o principal elemento celular responsável pela resistência mecânica da madeira, em que a parede celular que a compõe é constituída pelos polímeros celulose, hemiceluloses e lignina. Dentre estes, a celulose é o principal responsável pela resistência mecânica, por causa do elevado grau de polimerização e orientação linear (WINANDY; ROWELL, 1984).

A madeira possui elevada resistência mecânica na direção longitudinal por causa da estrutura das moléculas de celulose e da orientação das microfibrilas. Fortes ligações covalentes, dentro e entre as moléculas de glicose, tornam as moléculas de celulose resistentes à tração paralela na direção do eixo longitudinal. Adicionalmente, o arranjo da celulose é paralelo ao eixo longitudinal das microfibrilas, que são praticamente paralelas (10 a 30°) na camada S2 (mais espessa). Essa série de arranjos paralelos e longitudinais, da celulose com as células axiais, respondem pela elevada resistência mecânica à tração paralela. A baixa resistência à tração perpendicular às fibras ocorre por causa das relativamente fracas ligações de hidrogênio laterais, que existem entre celulose e microfibrilas (THOMAS, 1991).

As hemiceluloses atuam como uma matriz para a celulose e aumentam a densidade da parede celular. Acredita-se que as hemiceluloses sejam elementos de ligação entre celulose e lignina. Esta, não somente une as fibras, mas também tem a função de enrijecer as moléculas de celulose dentro da parede celular. Esses três polímeros contribuem em diferentes níveis para a resistência mecânica da madeira (WINANDY; ROWELL, 1984; KOCAEFE *et al.*, 2008).

A lignina é frequentemente considerada como um adesivo natural, e é o componente mais hidrofóbico da parede celular. Possui a função de agente incrustante dos carboidratos, limitando a ação da água nestes, mantendo a

resistência e a rigidez da madeira. Assim, a resistência mecânica deve-se, em parte, à capacidade da lignina limitar o acesso da água à fração hidrofílica da parede celular (celulose e hemiceluloses), diminuindo a sua influência nas ligações de hidrogênio da estrutura molecular (WINANDY; ROWELL, 1984).

3.2 TIPOS DE RESISTÊNCIA MECÂNICA

Os pesquisadores têm utilizado notadamente os módulos de elasticidade e ruptura na flexão estática para analisarem o efeito da modificação térmica nas propriedades da madeira. A dureza tem sido a segunda propriedade mais avaliada, seguida pela compressão paralela às fibras (CAO *et al.*, 2012; RATNASINGAM; IORAS, 2011; ARNOLD, 2010; KOKAEFE *et al.*, 2010; BORREGA; KÄRENLAMPI, 2008; GÜNDÜZ *et al.*, 2008; KOKAEFE *et al.*, 2008; KORKUT *et al.*, 2008a, 2008b; BOONSTRA *et al.*, 2007; SHI *et al.*, 2007; SANTOS, 2000). De fato, estas são as principais propriedades avaliadas para a madeira e seus derivados, em geral.

A resistência da madeira à flexão é geralmente expressa em termos de módulo de ruptura e reflete a máxima capacidade de carga de um material antes da ruptura (WINANDY; ROWELL, 1984; TSOUMIS, 1991; KRETSCHMANN, 2010). Para a madeira, esta resistência varia entre 55 e 160 MPa (TSOUMIS, 1991), e é uma propriedade importante para aplicações da madeira em móveis e estruturas (WINANDY; ROWELL, 1984).

O módulo de elasticidade quantifica a resistência de um material à deformação, quando exposto a cargas contínuas (WINANDY; ROWELL, 1984). Embasando-se na avaliação de muitas madeiras de coníferas e folhosas, os limites inferior e superior para o módulo de elasticidade (12% de umidade) encontram-se comumente entre 6.600 e 16.170 MPa, representados respectivamente pelas espécies de folhosas *Triplochiton scleroxylon* e *Betula* sp. (TSOUMIS, 1991).

A resistência à compressão paralela às fibras é importante no dimensionamento de madeira estrutural, sobretudo colunas (WINANDY; ROWELL, 1984). A compressão paralela pode ser até 15 vezes maior do que a perpendicular às fibras, atingindo valores entre 25 e 95 MPa, de acordo com a espécie (TSOUMIS, 1991; KRETSCHMANN, 2010).

A dureza, da forma como é determinada na madeira, é geralmente definida como a resistência à indentação, usando o teste de Janka modificado, medido pela carga requerida para a penetração da metade do diâmetro de uma esfera de aço normatizada (WINANDY; ROWELL, 1984; KRETSCHMANN, 2010).

A dureza da madeira é quase duas vezes maior no topo do que nas faces radial e tangencial, e a diferença entre as duas últimas raramente é importante. A dureza é relacionada com a resistência à abrasão e fricção, bem como a trabalhabilidade com ferramentas de corte, e é de particular importância para a utilização da madeira em pisos e móveis (TSOUMIS, 1991).

3.3 RESISTÊNCIA MECÂNICA DA MADEIRA DE *Eucalyptus grandis*¹⁷

A madeira de *Eucalyptus grandis* foi mecanicamente caracterizada pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo com os seguintes valores de resistência: módulos de ruptura e elasticidade (condição saturada) na flexão estática respectivos de 75,6 e 9.689 MPa, compressão paralela às fibras de 42 MPa e módulo de elasticidade (condição saturada) igual a 11.572 MPa, e dureza Janka paralela (condição saturada) de 2.687 N (IPT, 2012).

A madeira de *Eucalyptus grandis* aos 21 anos tem forte dependência das suas propriedades mecânicas com a posição radial na tora (LIMA; GARCIA, 2010; LIMA; GARCIA, 2011). As médias de compressão paralela às fibras, e módulos de ruptura e elasticidade (flexão estática) foram iguais a, respectivamente, 50,29, 82,94 e 14.893 MPa (LIMA; GARCIA, 2011).

Valendo-se da análise das propriedades tecnológicas da madeira de *Eucalyptus grandis* aos 17 anos, foi provado que a mesma possui aptidão para a produção de móveis. As médias dos módulos de ruptura e elasticidade (flexão estática), dureza Janka perpendicular e paralela foram de 86 MPa, 15.956 MPa, 531 kgf e 664 kgf, respectivamente (GONÇALEZ *et al.*; 2006).

Em estudo sobre a madeira de *Eucalyptus grandis* aos 10, 14, 20 e 25 anos de idade, amostrada em diferentes posições medula-casca, foi provado que a idade

¹⁷ Com o objetivo de padronizar a redação, os valores de resistência obtidos na literatura em kgf.cm² foram transformados para MPa, em que 1MPa \approx 10 kgf.cm².

possui maior influência no módulo de elasticidade na flexão estática do que a posição radial, enquanto o inverso ocorreu para o módulo de ruptura. A média de módulo de elasticidade foi 12.923 MPa, com amplitude de 8.144 a 19.267 MPa, respectivamente para a madeira mais próxima à medula e de 10 anos e a mais próxima à casca aos 20 anos. A média de módulo de ruptura foi igual a 85,4 MPa, com amplitude de 54,9 a 134,1MPa, com o mesmo comportamento do módulo de elasticidade em relação à posição e idade (SILVA, 2002).

Os módulos de ruptura e elasticidade (flexão estática) obtidos para a madeira comercial de *Eucalyptus grandis* foram de 105 e 14.220 MPa, respectivamente, enquanto as médias de dureza nas faces tangencial, radial e topo foram respectivamente de 340, 508 e 671 kgf (LENGOWSKI, 2011).

A dureza Janka da madeira de *Eucalyptus grandis* foi caracterizada em 36,97 MPa, enquanto os módulos de ruptura e elasticidade na flexão estática foram de, respectivamente, 76 e 7.496 MPa (ARAÚJO, 2010). As mesmas resistências também foram determinadas para a madeira aos 5,9 anos, que foram de 19,8, 69 e 10.670 MPa, respectivamente. Ainda, os módulos de ruptura e elasticidade na compressão paralela às fibras foram de 39,8 e 12.783 MPa, respectivamente (CALONEGO, 2009).

Ao analisar a madeira de *Eucalyptus grandis* aos 25 anos, foi concluído que os módulos de ruptura e elasticidade (flexão estática) e a resistência à compressão paralela às fibras foram de 77,4, 8.693 e 35,4 MPa, respectivamente. Para as durezas Janka de topo, radial e tangencial as médias foram, respectivamente, iguais a 388, 249 e 256 kgf (MODES, 2010).

3.4 RESISTÊNCIA MECÂNICA DA MADEIRA MODIFICADA TERMICAMENTE

3.4.1 Análise geral

Um dos principais prejuízos nas propriedades da madeira modificada termicamente é a redução da resistência mecânica, que limita a sua utilização em aplicações estruturais (ESTEVES; PEREIRA, 2009).

O aquecimento da madeira a altas temperaturas por curtos períodos, ou a temperaturas moderadas por longos períodos, causa mudanças químicas permanentes, que reduzem a higroscopicidade com a concomitante redução da resistência mecânica (STAMM, 1964).

A resistência mecânica da madeira é inversamente proporcional à temperatura, em que uma redução quase linear é observada ao se aumentar a temperatura de -200 até 160°C, com a correspondente perda de resistência de até três vezes. O calor possui dois efeitos diferentes nesta propriedade: o imediato e reversível, que ocorre somente durante o período em que a temperatura é mantida; e o permanente, resultante da degradação térmica dos polímeros da parede celular (STAMM, 1964; WINANDY; ROWELL, 1984).

O aquecimento da madeira até o ponto em que ocorre perda de massa seca causa considerável redução permanente da resistência mecânica, em especial a tenacidade; ou seja, a madeira torna-se mais frável. Esta redução, em geral, é proporcional à perda de massa (STAMM, 1964).

A comparação de fotomicrografias de uma amostra de *Pinus* sp. aquecida a 25°C, e depois submetida em temperaturas de 20 a 295°C por 20 minutos, em atmosfera com nitrogênio, levaram à conclusão de que a estrutura celular praticamente não foi alterada, porém a resistência mecânica foi severamente reduzida por causa da degradação térmica do material (WINANDY; ROWELL, 1984).

A modificação térmica da madeira é uma alternativa ao tratamento químico para fins de preservação. A ação da temperatura melhora a resistência à biodeterioração e a estabilidade dimensional. No entanto, como resultado, a resistência mecânica é reduzida, e por isto, os parâmetros do processamento devem ser otimizados com o objetivo de se obter uma perda mínima (PONCSÁK *et al.*, 2006).

Diversos programas de modificação térmica testados na madeira de *Pinus banksiana*, realizados em equipamento de análise termogravimétrica, mostraram que a resistência mecânica depende das variáveis utilizadas no processamento. Dentre estas, encontram-se em particular a temperatura máxima utilizada, o tempo

de exposição a esta temperatura, a taxa de aquecimento e a umidade do gás utilizado na transferência do calor (KOCAEFE *et al.*, 2010).

Ao descrever os processos industriais de modificação térmica aplicados na França, foi comentado que a alteração das propriedades mecânicas da madeira é dependente do controle do processo, da temperatura máxima utilizada, da espécie, dentre outros fatores. De qualquer maneira, a madeira torna-se mais friável ou menos rígida. A 230°C, geralmente, um decréscimo de 30 a 40% do módulo de ruptura pode ser esperado, em que a densidade não é o único parâmetro envolvido na redução das propriedades mecânicas (VERNOIS, 2001).

A degradação térmica das hemiceluloses resulta em menor higroscopicidade e maior estabilidade dimensional da madeira. Porém, estes benefícios são acompanhados por uma significativa redução na resistência à flexão estática e encontram-se estreitamente correlacionados com a perda de hemiceluloses. A rigidez e a resistência à compressão são menos afetadas, porque são mais relacionadas com celulose e lignina, que são mais resistentes à degradação térmica (ESTEVES *et al.*, 2007a, 2007b; KOCAEFE *et al.*, 2008).

A madeira modificada termicamente de *Fagus sylvatica* tornou-se mais friável do que a original, fato que foi comprovado pelo comportamento abrupto das fraturas dos corpos de prova em ensaios de flexão estática (ARNOLD, 2010).

A perda de massa de hemiceluloses aumenta a proporção da fração de celulose cristalina na parede celular. Quando a quantidade de ligações celulose-celulose (mais rígidas) aumenta, em detrimento das ligações hemiceluloses-celulose-hemiceluloses (mais flexíveis), a flexibilidade da madeira diminui. A ramificação da lignina e a cristalização da celulose, causadas pela ação do calor, também contribuem para a redução da resistência mecânica da madeira (KOCAEFE *et al.*, 2008).

O módulo de ruptura na flexão estática e a resistência ao impacto são as duas principais propriedades mecânicas afetadas na madeira modificada termicamente, em que a redução depende da espécie e das condições de processamento (KOCAEFE *et al.*, 2008; ESTEVES; PEREIRA, 2009).

O módulo de elasticidade (flexão estática) da madeira de *Eucalyptus globulus* modificada a 180°C aumentou em 73%, em que a resistência da madeira original foi de 15.974 MPa, enquanto da modificada foi de 27.646 MPa. No entanto, o autor não apresentou informações sobre o processo de modificação térmica realizado (SANTOS, 2000).

Em outra situação, o módulo de elasticidade dinâmico da madeira de *Eucalyptus grandis* não foi alterado significativamente, mesmo em condições de processamento de 230°C por duas horas. Apenas na condição mais severa (230°C por quatro horas) foi relatada redução de 13% na propriedade avaliada em relação à madeira original (GARCIA *et al.*, 2012).

A dureza e a resistência na flexão estática da madeira de *Cunninghamia lanceolata* foram aumentadas em tratamentos com vapor saturado, utilizando-se temperaturas de até 185°C, durante curtos períodos de tempo (uma a três horas). Aumentando-se a temperatura e a duração do ciclo além destes níveis, as propriedades foram reduzidas (CAO *et al.*, 2012).

Os módulos de ruptura e elasticidade na flexão estática da madeira de *Pinus banksiana* modificada a 160°C aumentaram, em relação à original, porém diminuíram com o crescente aumento da temperatura até 230°C. A redução na resistência mecânica foi uma resposta à degradação das hemiceluloses, aumento da fração da fase cristalina da celulose e substituição das ligações flexíveis entre hemiceluloses-celulose-hemiceluloses pelas rígidas entre celulose e celulose (KOCAEFE *et al.*, 2010).

Um estudo sobre a madeira modificada termicamente de *Hevea brasiliensis* concluiu que a densidade, contração e resistência mecânica foram reduzidas. A flexão estática foi analisada apenas no tratamento com as condições menos severas (120°C e duas horas de duração), e os módulos de ruptura e elasticidade foram reduzidos em, respectivamente, 38 e 31%. Contudo, a qualidade das superfícies usinadas da madeira modificada foi melhor do que da original, comprovada pela menor rugosidade da superfície (μm). Os autores ainda concluíram que, durante o lixamento, a emissão de pó da madeira modificada foi maior, porque se tornou mais friável do que a original (RATNASINGAM; IORAS, 2011).

Para duas temperaturas de modificação (180 e 220°C), utilizando-se a mesma duração, as madeiras de *Fagus sylvatica* e *Picea abies* tiveram o módulo de ruptura (flexão estática) reduzido com o aumento da temperatura, em relação à madeira original. O módulo de elasticidade aumentou no tratamento a 180°C, porém foi reduzido com a utilização de temperaturas mais elevadas (ARNOLD, 2010).

Foi realizado um ensaio de flexão estática na madeira modificada de *Picea abies*, e foi concluído que o módulo de elasticidade é menos susceptível à perda de massa de hemiceluloses do que o módulo de ruptura (BORREGA; KÄRENLAMPI; 2008).

A madeira de *Pinus nigra* foi modificada termicamente em nove diferentes programas correspondentes à combinação de três temperaturas (120, 150 e 180°C) e três tempos de duração (duas, seis e dez horas). Comprovou-se que a resistência à compressão paralela às fibras e a dureza Janka decresceram à medida que as condições de processamento se tornaram mais severas. A dureza foi maior na face do topo, seguida pelas faces radial e tangencial. No entanto, a face tangencial foi menos susceptível à redução da dureza do que a radial (GÜNDÜZ *et al.*, 2008).

As madeiras modificadas termicamente de *Betula papyrifera* e *Populus tremuloides* apresentaram comportamentos de resistência diferentes, relacionados com as composições químicas das espécies, em que *Betula papyrifera* é mais afetada pelo calor porque possui maior teor de hemiceluloses. O módulo de elasticidade (flexão estática) de *Populus tremuloides* cresceu continuamente com o aumento da temperatura (120 a 230°C), enquanto o de *Betula papyrifera* apresentou comportamento contrário. A dureza de *Betula papyrifera* aumentou significativamente com a temperatura, por causa da elevação da fração cristalina da celulose, em detrimento às hemiceluloses. Já a dureza de *Populus tremuloides* não foi significativamente alterada (KOCAEFE *et al.*, 2008).

As madeiras de *Acer trautvetteri* (KORKUT *et al.*, 2008a) e *Pinus sylvestris* (KORKUT *et al.*, 2008b) foram modificadas termicamente em nove condições diferentes, resultantes da combinação de três temperaturas (120, 150 e 180°C) e três tempos de duração (duas, seis e 10 horas). Em ambos os trabalhos atingiram-se as mesmas conclusões, de que a resistência mecânica decresceu com o aumento da temperatura e da duração dos tratamentos. Para ambas as espécies, a

dureza Janka foi maior nos topos, seguida pelas faces tangencial e radial. Na madeira da conífera, porém, a dureza da face radial foi maior do que a tangencial nos tratamentos a 180°C. No tratamento menos severo (120°C e duas horas) a resistência à compressão paralela às fibras foi reduzida em 2,7 e 3,3%, respectivamente para a folhosa e a conífera, enquanto no mais severo (180°C e 10 horas), as reduções atingiram 25 e 32%, respectivamente (KORKUT *et al.*, 2008a; KORKUT *et al.*, 2008b).

A madeira das coníferas *Pinus sylvestris* e *Picea abies* foi modificada termicamente no processo Plato[®], e concluiu-se que a resistência à compressão paralela às fibras e o módulo de elasticidade na flexão estática aumentaram. O contrário aconteceu com o módulo de ruptura na flexão estática. Os autores discutiram que as possíveis causas para o comportamento da madeira modificada são: a degradação e modificação das hemiceluloses, degradação e, ou cristalização da celulose amorfa e a ocorrência de reações de policondensação da lignina. Contudo, a explicação real do efeito destas mudanças químicas nos esforços internos e deformações da madeira é muito difícil de ser atingida, necessitando de pesquisas mais detalhadas para posterior elucidação (BOONSTRA *et al.*, 2007).

Foi analisada a friabilidade da madeira modificada termicamente de *Styrax tonkinensis*, com base na análise do gráfico de esforço-deformação no ensaio de flexão estática. Concluiu-se que a friabilidade aumentou significativamente com o acréscimo da temperatura e da duração dos tratamentos. Até 160°C, sugeriu-se que a realocação da lignina foi o fator responsável pela friabilidade, somada à perda de massa da fração amorfa da parede celular, enquanto a temperaturas maiores este foi o principal fator. A fração cristalina da celulose foi responsável pela friabilidade, porém, o aumento da cristalinidade decorrente da perda de massa parece não ser significativo para a redução da friabilidade (PHUONG *et al.*, 2007).

Foram avaliadas as propriedades mecânicas de flexão estática e dureza de cinco espécies madeireiras canadenses. Os autores observaram decréscimos de até 49% no módulo de ruptura e de 4 a 28% no módulo de elasticidade, de acordo com a espécie e o tratamento aplicado. Em alguns casos, porém, o módulo de elasticidade aumentou. Da mesma maneira, a dureza ora aumentou e ora diminuiu,

de acordo com a espécie, face ensaiada (radial, tangencial) e tratamento aplicado (SHI *et al.*, 2007).

Esteves e Pereira (2009) realizaram uma extensa revisão bibliográfica sobre o efeito da modificação térmica na resistência mecânica da madeira. Para a flexão estática, concluíram que o módulo de elasticidade é pouco afetado, enquanto o módulo de ruptura e a resistência ao impacto são as propriedades mais prejudicadas. A madeira torna-se mais friável à medida que temperaturas mais elevadas são utilizadas, por causa da degradação dos polissacarídeos da parede celular. Dentre estes, as hemiceluloses foram identificadas como as principais responsáveis na redução da resistência, mas a cristalização da celulose também pode ser considerada um fator importante. Reações de policondensação da lignina, que resultam em ligações cruzadas, têm sido mencionadas por desempenharem um papel positivo, sobretudo na resistência na direção longitudinal.

Da mesma forma, após revisar muitos trabalhos sobre madeira modificada termicamente, Hill (2006) concluiu que ocorre redução do módulo de ruptura na flexão estática, resistência ao impacto e à abrasão, impossibilitando o uso em aplicações que exijam carregamento contínuo. A modificação térmica causa pequenos acréscimos no módulo de elasticidade na flexão estática em algumas condições de processamento, porém à medida que os tratamentos tornam-se mais severos, a mesma também é reduzida. Este efeito, particularmente para o módulo de elasticidade dinâmico, foi observado no trabalho de Garcia *et al.* (2012) ao analisar-se a madeira de *Eucalyptus grandis*.

3.4.2 Processos industriais europeus

A madeira modificada termicamente no processo Retification[®] sofre redução no módulo de ruptura na flexão estática. Dentre as principais espécies utilizadas, *Pinus sylvestris* foi apresentada como a mais susceptível termicamente, com redução de 26% na resistência, enquanto as folhosas *Fraxinus* sp. e *Fagus* sp. foram indicadas como as que perdem menos resistência, com redução de 6% (RETIWOOD, 2011).

Os produtos do processo ThermoWood® possuem a maior gama de ensaios mecânicos realizados e descritos. A madeira modificada possui densidade menor, resultando em redução da resistência mecânica da maioria das propriedades, contudo, a relação massa:resistência permanece praticamente inalterada em relação à original. Os módulos de ruptura e de elasticidade na flexão estática são reduzidos nos dois principais produtos, Thermo-S (190°C) e Thermo-D (210°C), e não são recomendados para utilização estrutural. Testes realizados com madeira modificada a 195°C, pelo período de três horas, mostraram que a resistência à compressão paralela às fibras (condição saturada) aumentou em 30% em relação à original. Porém, o padrão de fratura dos corpos de prova mostrou que a madeira tornou-se menos elástica do que a original (seca em câmara). Ensaio indicaram que a dureza (Brinel) aumentou de forma praticamente linear com o acréscimo da temperatura (FINNISH THERMOWOOD ASSOCIATION, 2003).

O módulo de ruptura na flexão estática é a principal propriedade mecânica requerida nos produtos comercializados pelo grupo detentor da patente do processo Plato®. Testes realizados com espécies europeias de coníferas e folhosas mostraram que as primeiras perderam menos resistência mecânica (5 a 10%) do que as últimas (10 a 30%). Para todas, o módulo de elasticidade não foi afetado ou sofreu ligeiro acréscimo (5%), enquanto a dureza nos topos também aumentou na mesma magnitude. Contudo, a dureza das faces radial e tangencial não foi alterada significativamente. As resistências ao impacto e à tração foram reduzidas em 30 e 50%, respectivamente, enquanto a compressão não sofreu alterações relevantes (PLATOWOOD, 2011).

A resistência na flexão estática da madeira modificada pelo processo Perdure® foi analisada pelo *FORINTEK - Canada's Wood Products Research Institute* (Instituto de Pesquisa de Produtos Madeireiros do Canadá), e foi provado que não houve reduções significativas (PERDURE, 2011).

3.4.3. Madeira de *Eucalyptus* sp. modificada termicamente

O comportamento da dureza da madeira de *Eucalyptus grandis* modificada termicamente, conforme analisado pelos pesquisadores brasileiros, tem sido

bastante diverso e contrastante, em particular por causa dos processos e diversidade de materiais utilizados (CALONEGO, 2009; ARAÚJO, 2010; MODES, 2010; LENGOWSKI, 2011).

Por exemplo, em um trabalho a dureza aumentou nos tratamentos a 180, 200 e 220°C (ARAÚJO, 2010), enquanto em outro a mesma foi significativamente reduzida nas mesmas temperaturas. Para as temperaturas de 140 e 160°C não houve diferença significativa da dureza em relação à madeira original (CALONEGO, 2009).

Em outra situação, a dureza diminuiu nas faces radial e topo, e a tangencial aumentou (LENGOWSKI, 2011), contudo, em outra pesquisa, para os mesmos ensaios, a dureza das faces tangencial e radial diminuiu, enquanto a do topo aumentou (MODES, 2010).

As informações sobre resistência na flexão estática são igualmente divergentes. O módulo de ruptura aumentou em 9% em tratamentos a 180 e 220°C (ARAÚJO, 2010), e em outro trabalho não houve diferença significativa entre a madeira original e as modificadas a 140 e 160°C. Porém, nos tratamentos a 180, 200 e 220°C as reduções foram de 24, 34 e 52%, respectivamente (CALONEGO, 2009).

Em dois trabalhos distintos foi utilizada a mesma temperatura final de ciclo (160°C), e em ambos os casos a madeira teve o módulo de ruptura reduzido, porém em magnitudes diferentes, em que no primeiro a redução foi de 5%, e no último foi de 49% (MODES, 2010; LENGOWSKI, 2011).

Em alguns casos, o módulo de elasticidade da madeira modificada termicamente de *Eucalyptus grandis* aumentou (ARAÚJO, 2010; MODES, 2010), no entanto, em outra situação a madeira foi submetida a uma ampla gama de temperaturas (140 a 220°C), e esta resistência não diferiu estatisticamente da madeira original em nenhum delas (CALONEGO, 2009).

Foram realizados ensaios de flexão estática na madeira de *Eucalyptus grandis* original e modificada a 160°C pelo processo VAP HolzSysteme®, e foi comprovado que os módulos de elasticidade e ruptura foram reduzidos em 18 e 49%, respectivamente (LENGOWSKI, 2011).

Resultados semelhantes foram obtidos para o comportamento da madeira modificada de *Eucalyptus grandis* submetida à compressão paralela às fibras (CALONEGO, 2009; MODES, 2010). A maior redução na resistência apresentada do primeiro trabalho foi de -6%, a 220°C, enquanto o maior aumento foi de 6%, a 200°C. Porém, o autor concluiu que as médias não diferiram estatisticamente em relação à madeira original, ou seja, o efeito da temperatura não foi significativo na resistência. No segundo trabalho, a resistência da madeira modificada aumentou em 9% em relação à original (de 35 para 38 MPa), contudo não foi apresentado se este aumento foi estatisticamente significativo ou não.

A resistência à flexão estática da madeira de *Eucalyptus globulus* foi reduzida com a modificação térmica, em que o módulo de elasticidade é menos susceptível à perda de massa do que o módulo de ruptura (ESTEVES *et al.*, 2007a, 2007b). Para a perda de massa de 10%, o módulo de elasticidade foi reduzido em 25%, enquanto o módulo de ruptura o foi em 60% (ESTEVES *et al.*, 2007a).

O módulo de elasticidade da madeira de *Pinus pinaster* aumentou 7%, mesmo para uma perda de massa de 4%, mas, aumentando-se a severidade do tratamento (atingindo-se perda de massa de 8%), o módulo de elasticidade foi reduzido em 2%. A madeira de *Eucalyptus globulus* demonstrou-se mais susceptível à modificação térmica, em que a perda de massa de qualquer magnitude resultou em redução no módulo de elasticidade (ESTEVES *et al.*, 2007b). Tais resultados comprovam que, para mesmas condições de processamento, o fator espécie interfere nas propriedades mecânicas da madeira modificada termicamente.

A madeira de *Eucalyptus camaldulensis* foi submetida a nove tratamentos de modificação térmica, resultantes da combinação de três temperaturas (120, 150 e 180°C) e três tempos de duração (duas, seis e 10 horas). Provou-se que a resistência à compressão paralela às fibras decresceu continuamente com a severidade do tratamento (UNSAL; AYRILMIS, 2005).

A dureza da madeira modificada termicamente de *Eucalyptus camaldulensis* foi reduzida gradativamente com o aumento da temperatura e da duração dos tratamentos. Ao comparar-se a condição mais severa avaliada (180°C e 10 horas de duração), a face radial sofreu maior redução (44,20%), seguida pela face tangencial (33,57%) e topo (21,51%) (UNSAL *et al.*, 2003).

4 MATERIAL E MÉTODOS

No QUADRO 4.1 encontram-se resumidas as propriedades mecânicas avaliadas, com suas respectivas normas, dimensões e número de corpos de prova ensaiados por tratamento. Os ensaios de flexão estática, compressão paralela às fibras e dureza Janka foram realizados no Laboratório de Tecnologia da Madeira da Universidade Federal do Paraná (LTM/UFPR), em uma Máquina Universal de Ensaio de 30 toneladas de capacidade, acoplada a um microcomputador, dotado de um *software* específico para a realização dos registros da resistência de cada corpo de prova.

4.1 ENSAIO DE FLEXÃO ESTÁTICA

As EQUAÇÕES 4.1 e 4.2 foram utilizadas para o cálculo dos módulos de ruptura (resistência da madeira à flexão estática) e de elasticidade na flexão estática.

$$MOR_{M0} = \frac{1,5 \cdot F_{m\acute{a}x} \cdot l}{b \cdot t^2} \quad (4.1)$$

$$E_{M0} = \frac{l^3 \cdot (F_2 - F_1)}{4 \cdot b \cdot t^3 \cdot (\epsilon_2 - \epsilon_1)} \quad (4.2)$$

Em que:

MOR: módulo de ruptura ou resistência à flexão estática (MPa);

$F_{m\acute{a}x}$: carga máxima ou carga de ruptura (N);

l: distância entre os apoios (280 mm);

b e t: largura e espessura do corpo de prova, respectivamente (mm);

E_{M0} : módulo de elasticidade na flexão estática (MPa);

$F_2 - F_1$: incremento de força entre 10% e 40% da força máxima (N);

$\epsilon_2 - \epsilon_1$: incremento de deformação correspondente a F_2 e F_1 (mm).

ENSAIO	NORMA	DIMENSÕES DOS CORPOS DE PROVA (mm)	NÚMERO DE CORPOS DE PROVA/TRATAMENTO*	POSIÇÃO DAS PEÇAS**	VELOCIDADE DE CARREGAMENTO (mm.minuto ⁻¹)
Flexão estática	COPANT 555 (1973)	20x20x300	19/20/18/14	“B”	1,0
Compressão paralela às fibras	COPANT 464 (1972)	50x50x200	19/28/15/15	“D”	0,6
Dureza Janka	COPANT 465 (1972)	50x50x150	15/15/15/10	“D”	6,0
Resistência ao desgaste abrasivo	ASTM D 4060-10 (2010)	20 x 100 x 100	6	“A”	-

QUADRO 4.1 - SUMÁRIO DOS ENSAIOS DE RESISTÊNCIA MECÂNICA

*Testemunha/140/160/180°C

** Capítulo 1

4.2 ENSAIO DE COMPRESSÃO PARALELA ÀS FIBRAS

Nesse ensaio foram determinados o módulo de ruptura (resistência à compressão paralela às fibras) e a rigidez, valendo-se do módulo de elasticidade, utilizando-se as EQUAÇÕES 4.3 e 4.4, respectivamente.

$$f_{c0} = \frac{F_{c0,máx.}}{A} \quad (4.3)$$

$$E_{c0} = \frac{(F_2 - F_1).l}{(\varepsilon_2 - \varepsilon_1).A} \quad (4.4)$$

Em que:

f_{c0} : módulo de ruptura ou resistência à compressão paralela às fibras (MPa);

$F_{c0,máx.}$: máxima força de compressão (N);

A: área da seção transversal do corpo de prova;

E_{c0} : módulo de elasticidade na compressão paralela às fibras (MPa);

$F_2 - F_1$: incremento de força entre 10% e 40% da força máxima (N);

l: comprimento do transdutor (150 mm);

$\varepsilon_2 - \varepsilon_1$: incremento de deformação correspondente a F_2 e F_1 (mm).

4.3 ENSAIO DE DUREZA JANKA

A dureza da madeira pelo método de Janka foi determinada de acordo com a EQUAÇÃO 4.5.

$$f_H = \frac{F_{máx.}}{A} \quad (4.5)$$

f_H : dureza Janka (MPa);

$F_{máx.}$: força máxima necessária à penetração de uma semiesfera de aço e seção diametral de 1 cm² na profundidade igual ao seu raio (N);

A: área da secção diametral da esfera (mm²).

A dureza Janka foi determinada nas seis faces dos corpos de prova, representando duas impressões para cada plano de corte (transversal, tangencial e radial). A média das duas impressões representou a dureza por face de cada corpo de prova.

4.4 RESISTÊNCIA AO DESGASTE ABRASIVO

O ensaio de resistência ao desgaste abrasivo foi realizado na empresa Triângulo Pisos e Painéis Ltda., em Curitiba, Paraná. Depois de confeccionados, os corpos de prova foram furados na face tangencial para possibilitar o encaixe no equipamento, e em seguida levados à estufa ($103 \pm 2^\circ\text{C}$) até obterem massa constante (anidra), ocasião em que foram pesados em balança digital (0,01 g). Depois, foram condicionados no mesmo ambiente do ensaio por um período de 72 horas a $23 \pm 2^\circ\text{C}$ e $50 \pm 5\%$ de umidade relativa. Na FIGURA 4.3 encontra-se o equipamento utilizado para a realização do ensaio, destacando-se que os corpos de prova foram ensaiados na face tangencial mais próxima à medula.

Para o ensaio, cada corpo de prova foi submetido a um ciclo de 1000 rotações, com carga de 1.000 g distribuídas entre os dois braços articulados do equipamento, lixa de papel grão 200 (marca 3M, modelo 200MP). Durante todo o ensaio um sistema de sucção do material desgastado permaneceu ligado, para minimizar o entupimento dos poros das lixas. Após os 250 primeiros ciclos o equipamento era parado, para limpeza das lixas, e ligado em seguida até atingir 500 ciclos, ocasião em que as lixas eram trocadas. O mesmo processo foi repetido ao atingirem-se 750 e 1.000 ciclos, respectivamente.

Terminado o ensaio, cada corpo de prova teve sua massa anidra determinada novamente. A resistência ao desgaste abrasivo foi medida valendo-se da perda de massa, conforme a EQUAÇÃO 4.6.



FIGURA 4.3 - EQUIPAMENTO *TABER ABRASER* UTILIZADO NO ENSAIO DE DESGASTE ABRASIVO

$$PM = \frac{(MA_i - MA_f)}{MA_i} \times 100 \quad (4.6)$$

Em que:

PM: perda de massa (%);

MA_i: massa anidra inicial (g);

MA_f: massa anidra final (g).

4.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA

A análise estatística foi realizada em delineamento inteiramente casualizado, e o nível de significância adotado foi de até 5% de probabilidade para todos os testes. O efeito dos tratamentos foi verificado pela aplicação da análise de variância (ANOVA) e, para a sua validação, aplicou-se o teste de Bartlett, que verifica uma das premissas básicas para a realização da ANOVA, que é a homogeneidade das

variâncias entre os tratamentos (RIBEIRO JUNIOR, 2001). As seguintes hipóteses são analisadas neste teste:

$$H_0: \sigma^2_{\text{Testemunha}} = \sigma^2_{140^\circ\text{C}} = \sigma^2_{160^\circ\text{C}} = \sigma^2_{180^\circ\text{C}}.$$

H_1 : pelo menos uma das variâncias não é estatisticamente igual.

Nos casos em que se verificou a homogeneidade das variâncias, aplicou-se a ANOVA, em que foram testadas as seguintes hipóteses:

$$H_0: \mu_{\text{Testemunha}} = \mu_{140^\circ\text{C}} = \mu_{160^\circ\text{C}} = \mu_{180^\circ\text{C}}.$$

H_1 : pelo menos uma das médias não é estatisticamente igual.

Confirmada a rejeição da hipótese nula, ou seja, quando pelo menos uma das médias não foi estatisticamente igual (valor $P < 0,05$), aplicou-se o teste de Tukey para a diferenciação das médias.

Nos casos em que pelo menos uma das variâncias não foi estatisticamente igual, aplicou-se o teste H de Kruskal-Wallis, que fornece um método não paramétrico para a ANOVA, para classificação de um critério ou experimentos com um fator, podendo-se fazer generalizações (SPIEGEL, 1994). O teste H verifica as seguintes hipóteses:

$$H_0: \text{mediana}_{\text{Testemunha}} = \text{mediana}_{140^\circ\text{C}} = \text{mediana}_{160^\circ\text{C}} = \text{mediana}_{180^\circ\text{C}}.$$

H_1 : pelo menos uma das medianas não é estatisticamente igual.

Neste teste, os dados originais de todos os tratamentos são ordenados crescentemente e recebem escores, fornecendo um escore médio por tratamento no lugar da média. Nos casos em que pelo menos uma das medianas não foi estatisticamente igual, (valor $P < 0,05$), utilizou-se o gráfico de caixas (*Box-and-Whisker Plot*) para identificar quais medianas diferiram entre si.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 FLEXÃO ESTÁTICA

Na TABELA 4.1 encontram-se as médias da resistência na flexão estática e o resumo da análise estatística. Comparando-se os resultados da madeira original com outros da literatura, a média foi ora maior (ARAÚJO, 2010; MODES, 2010; IPT, 2012) e ora menor (SILVA, 2002; GONÇALEZ *et al.*, 2006; LENGOWSKI, 2011; LIMA; GARCIA, 2011), expressando as diferenças nos materiais estudados, tais como idade, material genético e condições edafoclimáticas, por exemplo.

TABELA 4.1 - RESULTADOS DOS MÓDULOS DE RUPTURA E ELASTICIDADE NA FLEXÃO ESTÁTICA POR TRATAMENTO

TRATAMENTOS	MÓDULO DE RUPTURA (MPa)	MÓDULO DE ELASTICIDADE (MPa)
Testemunha	79 (15%)	10.721 c (9%)
140°C	58 (27%)	8.716 b (13%)
160°C	46 (14%)	8.013 b (14%)
180°C	34 (30%)	6.956 a (17%)
Teste de Bartlett	1,21**	1,01 ^{ns}
ANOVA - Teste F	-	35,74**
Teste H	46,76**	-

Números entre parênteses referem-se ao coeficiente de variação. Dentro de cada coluna, as médias seguidas de pelo menos uma mesma letra igual, não diferem significativamente em nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey. n.s.: não significativo em nível de 5%. **significativo em nível de 1%.

De acordo com o teste de Bartlett aplicado aos dados de módulo de ruptura, as variâncias dos tratamentos não foram homogêneas com 99% de confiança, impossibilitando a aplicação da ANOVA. Portanto, optou-se pelo teste H para análise das medianas dos tratamentos, e o mesmo revelou que houve diferença entre elas com 99% de confiança. Na FIGURA 4.4 encontra-se o gráfico de caixas do módulo de ruptura de acordo com o tratamento.

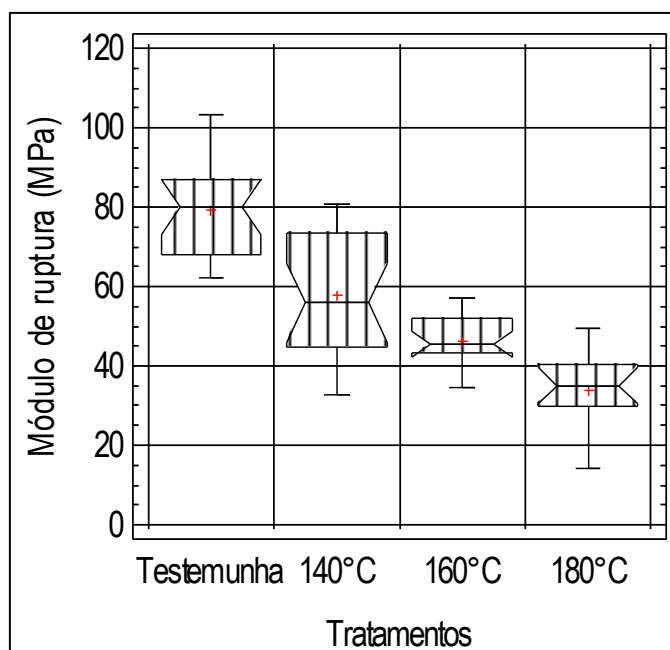


FIGURA 4.4 - MÓDULO DE RUPTURA NA FLEXÃO ESTÁTICA DE ACORDO COM O TRATAMENTO

Conforme a FIGURA 4.4, as médias de todos os tratamentos diferiram entre si, indicando que o efeito da modificação térmica foi significativo na redução do módulo de ruptura. Este padrão de redução contínua da resistência com o aumento da severidade do processo de modificação térmica foi extensamente observado por outros autores (STAMM, 1964; WINANDI; ROWELL, 1984; ESTEVES *et al.*, 2007a, 2007b; SHI *et al.*, 2007; KOCAEFE *et al.*, 2008; KORKUT *et al.*, 2008a, 2008b; ESTEVES; PEREIRA, 2009; ARNOLD, 2010; RATNASINGAM; IORAS, 2011).

Para ao módulo de elasticidade na flexão estática, de acordo com a TABELA 4.1, a análise dos resultados do teste de Bartlett provou que as variâncias entre os tratamentos foram consideradas homogêneas, e aplicou-se a ANOVA. O resultado do teste F indicou que pelo menos uma das médias foi diferente das demais.

Conforme o teste de Tukey apresentado, a maior média foi do tratamento Testemunha, enquanto a menor foi do 180°C. As médias dos tratamentos 140 e 160°C não foram estaticamente diferentes entre si, ocupando posição intermediária às médias de Testemunha e 180°C. Estes resultados mostraram que o módulo de elasticidade foi menos susceptível à modificação térmica do que módulo de ruptura, porque neste, o efeito da perda de resistência foi contínuo com o aumento da temperatura. Outros autores também já haviam chegado a esta conclusão, que está associada à função dos constituintes da parede celular nessas propriedades (HILL,

2006; BOONSTRA *et al.*, 2007; SHI *et al.*, 2007; BORREGA; KÄRENLAMPI, 2008; ESTEVES; PEREIRA, 2009).

Na FIGURA 4.5 são apresentados alguns corpos de prova dos diferentes tratamentos após ensaio, mostrando os tipos de falha na região de ruptura.



FIGURA 4.5 - TIPOS DE FALHA OCORRIDOS NO ENSAIO DE FLEXÃO ESTÁTICA

Todos os corpos de prova do tratamento Testemunha tiveram um padrão de ruptura como os apresentados na FIGURA 4.5, considerado normal, demonstrando a fragmentação das fibras na região em que a carga foi aplicada. Os corpos de prova dos demais tratamentos, ora apresentados, tiveram uma ruptura diferente da normal, mais frágil, em que os mesmos foram divididos ao meio após a falha, indicando materiais mais friáveis.

Ressalta-se que apenas alguns corpos de prova dos tratamentos modificados termicamente apresentaram esse fenômeno, e os mesmos não foram utilizados na análise, porque apresentaram resistência tão baixa que não foi possível ao *software* acoplado à máquina de ensaios realizar os registros. A intensidade do fenômeno foi maior com o aumento da temperatura de modificação térmica, e acredita-se que o mesmo ocorra em razão da heterogeneidade das condições no interior do equipamento, conforme discutido no Capítulo 1, em que algumas peças podem ter recebido mais energia do que outras, induzindo a maior perda de massa.

Os demais corpos de prova, que foram utilizados na análise estatística, apresentaram padrão de falha semelhante à madeira original.

A madeira modificada termicamente da folhosa *Fagus sylvatica* apresentou um padrão abrupto de falha, quando submetida a esforços de flexão estática, e este comportamento foi atribuído ao aumento da friabilidade (ARNOLD, 2010). Alguns autores afirmam que a madeira modificada termicamente torna-se mais friável por causa da perda de hemiceluloses (STAMM, 1964; VERNONIS, 2001; HILL, 2006; ESTEVES; PEREIRA, 2009).

Calonego (2009) relatou que 15,8% dos corpos de prova da madeira de *Eucalyptus grandis* ensaiados na flexão estática apresentaram um padrão de ruptura considerado frágil ou diferente do normal. A madeira original e modificada a 140 e 160°C não apresentou este tipo de falha, enquanto a submetida a 220°C apresentou 100% dos corpos de prova com falha do tipo frágil. O autor comprovou que, iniciando-se em 180°C, a friabilidade da madeira aumentou continuamente, expressa pelos resultados do ensaio de flexão estática.

Embora não tenha sido feita uma quantificação precisa, o comportamento analisado no presente estudo foi o mesmo, em que a incidência de corpos de prova com falha do tipo frágil aumentou com a elevação da temperatura. O processo utilizado foi a principal razão porque Calonego (2009) não observou o fenômeno na madeira modificada a 140°C, enquanto no presente trabalho, para a mesma temperatura, já houve corpos de prova com falha diferente da normal.

5.2 COMPRESSÃO PARALELA ÀS FIBRAS

Na TABELA 4.2 encontram-se os resultados do ensaio de compressão paralela às fibras. Comparando-se a resistência da madeira original com outros dados da literatura, a média foi ora maior (CALONEGO, 2009; MODES, 2010; IPT, 2012) e ora menor (LIMA; GARCIA, 2011; IPT, 2012), semelhante aos resultados de flexão estática.

TABELA 4.2 - RESULTADOS DOS MÓDULOS DE RUPTURA E ELASTICIDADE NA COMPRESSÃO PARALELA ÀS FIBRAS POR TRATAMENTO

TRATAMENTOS	MÓDULO DE RUPTURA (MPa)	MÓDULO DE ELASTICIDADE (MPa)
Testemunha	41 c (12%)	18.507 b (20%)
140°C	38 c (11%)	17.843 b (13%)
160°C	23 b (14%)	18.013 b (19%)
180°C	18 a (14%)	14.274 a (22%)
Teste de Bartlett	1,10 ^{ns}	1,07 ^{ns}
ANOVA - Teste F	141,27**	6,36**

Números entre parênteses referem-se ao coeficiente de variação. Dentro de cada coluna, as médias seguidas de pelo menos uma mesma letra igual, não diferem significativamente em nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey. n.s.: não significativo em nível de 5%. **significativo em nível de 1%.

De acordo com os resultados do teste de Bartlett, as variâncias entre os tratamentos foram consideradas homogêneas, tanto para o módulo de ruptura quanto para o de elasticidade, o que possibilitou a utilização da ANOVA. Os resultados do teste F indicaram que pelo menos uma das médias para um mesmo tipo de resistência foi diferente entre os tratamentos.

As médias de módulo de ruptura dos tratamentos Testemunha e 140°C não diferiram estatisticamente, mostrando que o efeito desta temperatura de modificação térmica não foi significativo. O mesmo pode ser citado para o módulo de elasticidade até a temperatura de 160°C.

Porém, para o módulo de ruptura, o efeito da temperatura foi significativo iniciando-se em 160°C, no qual ocorreu redução desta propriedade, enquanto para o módulo de elasticidade o mesmo foi observado apenas a 180°C. Assim, a temperatura foi mais efetiva na redução do módulo de ruptura do que no de elasticidade.

O comportamento obtido pela madeira modificada termicamente no ensaio de compressão foi diferente do que tem sido apresentado na literatura. Por exemplo, um grupo de pesquisadores tem trabalhado com as mesmas condições de processo (equipamento, temperatura e tempo de duração), para diferentes espécies, dentre elas o *Eucalyptus camaldulensis*. Os resultados obtidos para a compressão têm sido

unânicos, em que ao tornarem-se mais severas as condições de processamento, a madeira gradativamente tem a resistência à compressão reduzida significativamente (UNSAL; AYRILMIS, 2005; GÜNDÜZ *et al.*, 2008; KORKUT *et al.*, 2008a, 2008b).

Por outro lado, Boonstra *et al.* (2007) relataram aumento da resistência à compressão da madeira das coníferas *Pinus sylvestris* e *Picea abies* modificadas pelo processo Plato[®]. Calonego (2009) avaliou a madeira de *Eucalyptus grandis* em temperaturas de 140 a 220°C, e constatou que não houve diferença significativa entre a média da madeira original e as dos tratamentos modificados termicamente, tanto para o módulo de ruptura quanto para o de elasticidade.

A observação de falta de padrão nesses resultados, tanto os obtidos quanto os da literatura, demonstra mais uma vez a dificuldade em se comparar diferentes processos de modificação térmica, que não utilizam as mesmas espécies e variáveis (VERNOIS, 2001; PONCSÁK *et al.*, 2006; KOCAEFE *et al.*, 2010).

Na FIGURA 4.6 são apresentadas as linhas de tendência dos resultados dos ensaios de flexão estática e compressão paralela às fibras com a química da madeira. Antes de iniciar esta discussão, ressalta-se que foi mostrado no Capítulo 2 que as temperaturas utilizadas não foram capazes de causar perdas significativas de celulose entre os tratamentos, mas apenas, perda de massa de hemiceluloses. Assim, a discussão do efeito da redução do teor de holocelulose na resistência mecânica pode ser considerada sinônimo da redução do teor de hemiceluloses.

O comportamento dos módulos de ruptura e de elasticidade no ensaio de flexão foi semelhante, conforme as linhas de tendência. Observou-se que estas propriedades apresentaram a mesma tendência geral do teor de holocelulose, em que quanto menor a quantidade de hemiceluloses na parede celular, menor a resistência. Este resultado está de acordo com o obtido por outros autores (BOONSTRA *et al.*, 2007; ESTEVES *et al.*, 2007a, 2007b; KOCAEFE *et al.*, 2008; ESTEVES; PEREIRA, 2009; KOCAEFE *et al.*, 2010). Contudo, destaca-se que o teor de holocelulose entre 160 e 180°C não diferiu significativamente, enquanto o mesmo não ocorreu para ambos os módulos na flexão estática, sugerindo outros fatores podem ter influenciado nos resultados.

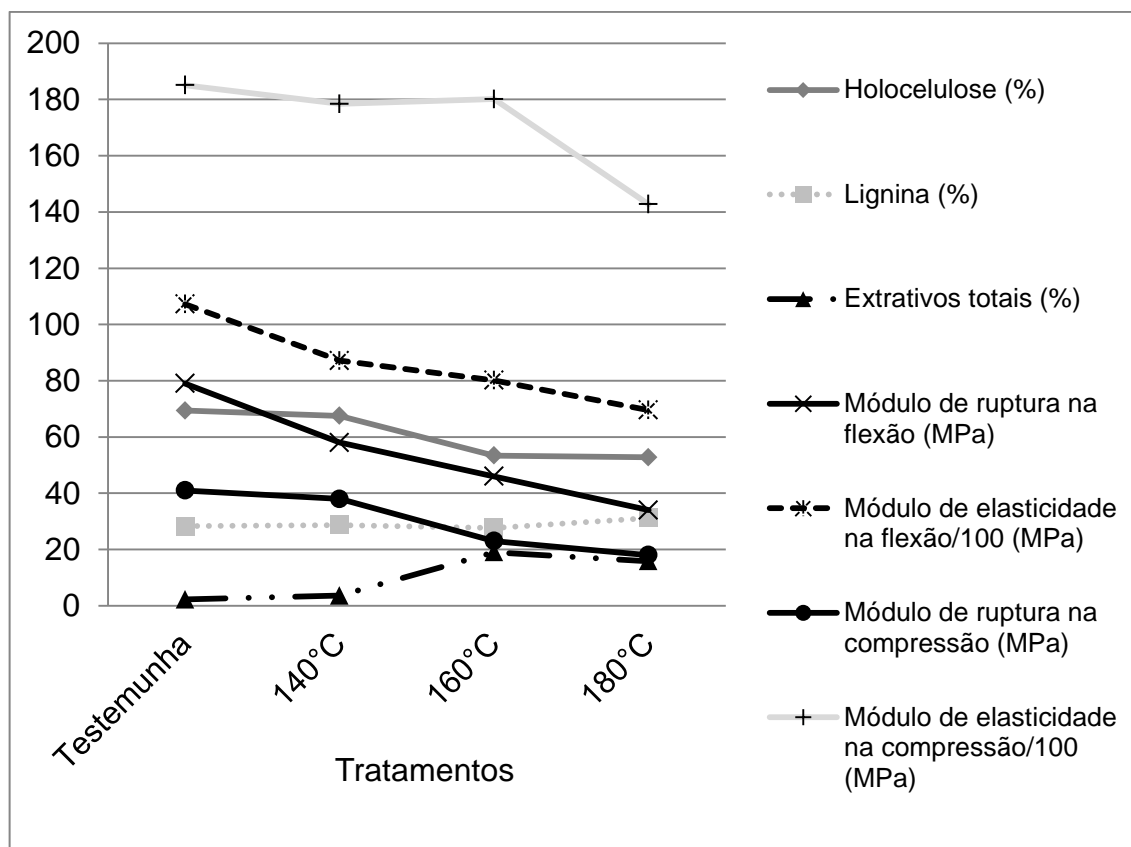


FIGURA 4.6 - COMPORTAMENTO DA RESISTÊNCIA À FLEXÃO ESTATICA E COMPRESSÃO PARALELA ÀS FIBRAS COM A QUÍMICA DA MADEIRA

De todas as linhas de tendência, a que mais se assemelhou à do teor de holocelulose foi aquela do módulo de ruptura na compressão. Isto provou a importância da celulose e das hemiceluloses nesta propriedade, além da flexão estática.

O módulo de elasticidade na compressão apresentou comportamento diferente das demais resistências. A análise química provou que o teor de holocelulose dos tratamentos Testemunha, 140 e 160°C foram estatisticamente diferentes, porém, o módulo de elasticidade destes não diferiu significativamente. Isto indicou que a perda de massa de hemiceluloses ocorrida não foi suficiente para alterar esta propriedade. Por outro lado, o teor de lignina destes tratamentos não diferiu estatisticamente, mostrando que a mesma foi responsável por manter a rigidez da madeira (STAMM, 1964; WINANDI; ROWELL, 1984; TSOUKIS, 1991).

Conforme mostrado no Capítulo 2, a perda de massa de hemiceluloses do tratamento 180°C foi suficiente para aumentar significativamente o teor de lignina aparente na parede celular. Caso este aumento fosse real, era de se esperar o

maior módulo de elasticidade na compressão para este tratamento, mas o efeito foi o contrário, o que provou que a perda de hemiceluloses a 180°C, embora não tenha diferido estatisticamente do tratamento 160°C, pode ter sido suficiente para causar a redução desta propriedade.

Porém, a análise do efeito da química da madeira modificada termicamente na resistência não é simples, carecendo de estudos mais aprofundados para se atingir melhores conclusões (BOONSTRA *et al.*, 2007). Contudo, serve como ponto de partida para a compreensão das propriedades da madeira modificada termicamente.

Apesar do exposto, o aumento do teor de extrativos sempre representou resistência mecânica menor, reafirmando que os mesmos não possuem função estrutural na parede celular (STAMM, 1964; WINANDI; ROWELL, 1984; TSOUMIS, 1991).

Na FIGURA 4.7 encontra-se o gráfico da redução da resistência mecânica dos ensaios de flexão estática e compressão paralela às fibras, comparadas com a redução do teor de holocelulose, por tratamento. Exceto o módulo de elasticidade na compressão, as demais resistências apresentaram padrão crescente de redução com o aumento da temperatura.

Observa-se que o módulo de ruptura na flexão sofreu a maior redução global com a modificação térmica, seguido pelo módulo de ruptura na compressão. O módulo de elasticidade na compressão foi a propriedade mais resistente à ação do calor, seguido pelo módulo de elasticidade na flexão estática. Estes resultados estão de acordo com a literatura, em que flexão e carga máxima de ruptura são mais prejudicadas com a modificação térmica do que compressão e rigidez, porque estas são mais dependentes da celulose e lignina (que sofrem menos perdas), enquanto aquelas são mais dependentes das hemiceluloses (que sofrem mais perdas) (HILL, 2006; ESTEVES *et al.*, 2007a, 2007b; KOCAEFE *et al.*, 2008; ESTEVES; PEREIRA, 2009).

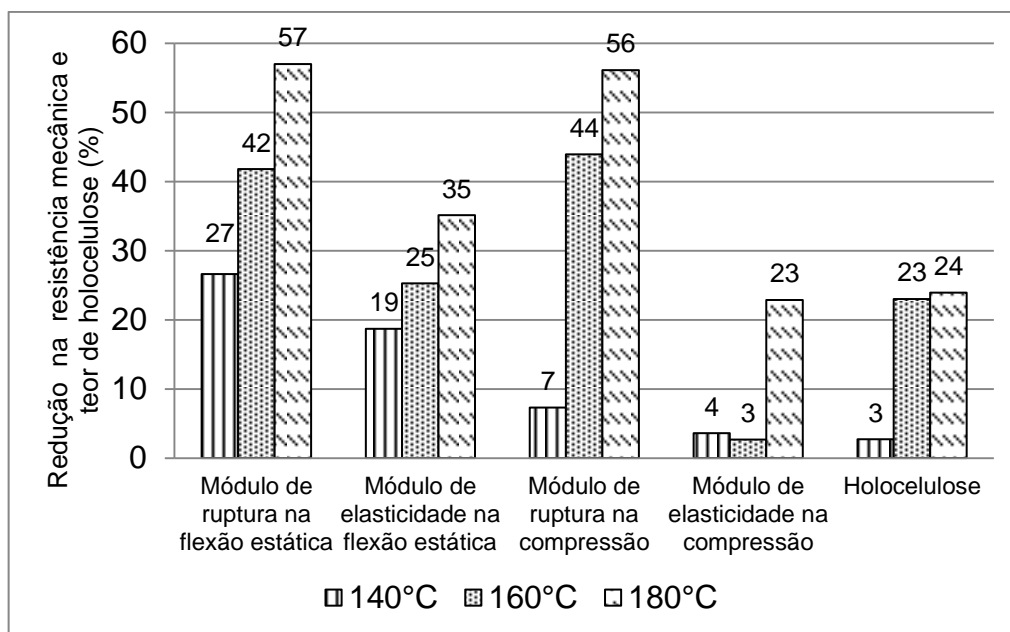


FIGURA 4.7 - REDUÇÃO NA RESISTÊNCIA À FLEXÃO E COMPRESSÃO DE ACORDO COM A PERDA DE MASSA DE HOLOCELULOSE

Comparando-se os módulos de ruptura na flexão e compressão, as perdas de resistência foram praticamente iguais nos tratamentos 160°C (42 e 44%, respectivamente) e 180°C (57 e 56%, respectivamente), e apenas para 140°C a redução na resistência à compressão não acompanhou esta tendência, com 7% contra 27% da flexão, comprovando mais uma vez que aquela é menos susceptível à ação do calor do que esta, sobretudo a baixas temperaturas.

Mais uma vez foi possível notar que, a redução no teor de holocelulose implica em redução nos módulos de ruptura e no módulo de elasticidade na flexão, em que a perda de massa de hemiceluloses sempre provoca redução destas propriedades. Por exemplo, para 140°C (menores perdas), a redução no teor de holocelulose foi de 3%, resultando em perdas no módulo de ruptura na compressão, módulos de elasticidade e ruptura na flexão de 7, 19 e 27%, respectivamente. Ou seja, uma perda de 3% no teor de hemiceluloses resultou em perdas de 2,5 a 9 vezes maiores na resistência.

O efeito da perda de massa de hemiceluloses não foi proporcional entre os tratamentos, destacando-se novamente a complexa interação entre os constituintes da parede celular que influencia nos resultados da resistência mecânica. Por exemplo, a 160°C a redução no teor de holocelulose foi de 23%, obtendo-se 25% de

redução no módulo de elasticidade na flexão, ou seja, perdas proporcionais e bem diferentes das apresentadas anteriormente para a temperatura de 140°C.

Com essa abordagem da apresentação dos resultados, também se mostrou que o comportamento das demais resistências foi, para os dois tratamentos, semelhante ao do módulo de elasticidade na compressão. A redução desta resistência nos tratamentos 140 e 180°C (4 e 23%, respectivamente) foi praticamente igual àquela do teor de holocelulose (3 e 24%, respectivamente), o que mostrou que celulose e hemiceluloses também são importantes para a rigidez da parede celular na compressão paralela às fibras, e não apenas a lignina.

Porém, a 160°C o comportamento foi o contrário, em que o aumento da perda de hemiceluloses em relação ao tratamento 140°C não provocou mudança significativa na resistência mecânica (não diferiram estatisticamente). Isto mostrou que, uma perda de massa de hemiceluloses igual a 23% não foi capaz de causar reduções significativas no módulo de elasticidade na compressão a 160°C (3%), enquanto a perda de 24% do tratamento 180°C resultou em redução de 23% da mesma propriedade. Estes resultados mostram mais uma vez a importância da lignina, conferindo rigidez à parede celular, mas traz à discussão a influência dos defeitos decorrentes do processo sofridos pela madeira do tratamento 180°C.

Não é razoável atribuir somente à lignina a diferença do módulo de elasticidade entre os tratamentos 160 e 180°C. Primeiro, porque a diferença no teor de holocelulose destes tratamentos foi de apenas um ponto percentual e não significativo estatisticamente. Segundo, porque o teor de lignina aparente a 180°C foi 13% maior do que a 160°C, em que esta diferença foi estatisticamente significativa.

Na FIGURA 4.8 são apresentados dois corpos de prova representativos dos tratamentos 160 e 180°C. Antes da discussão, ressalta-se que a madeira que deu origem aos corpos de prova de compressão foi proveniente da posição “D” (Capítulo 1), ou seja, material de pior qualidade por causa da presença de tecido menos resistente, proveniente da região mais próxima à medula.

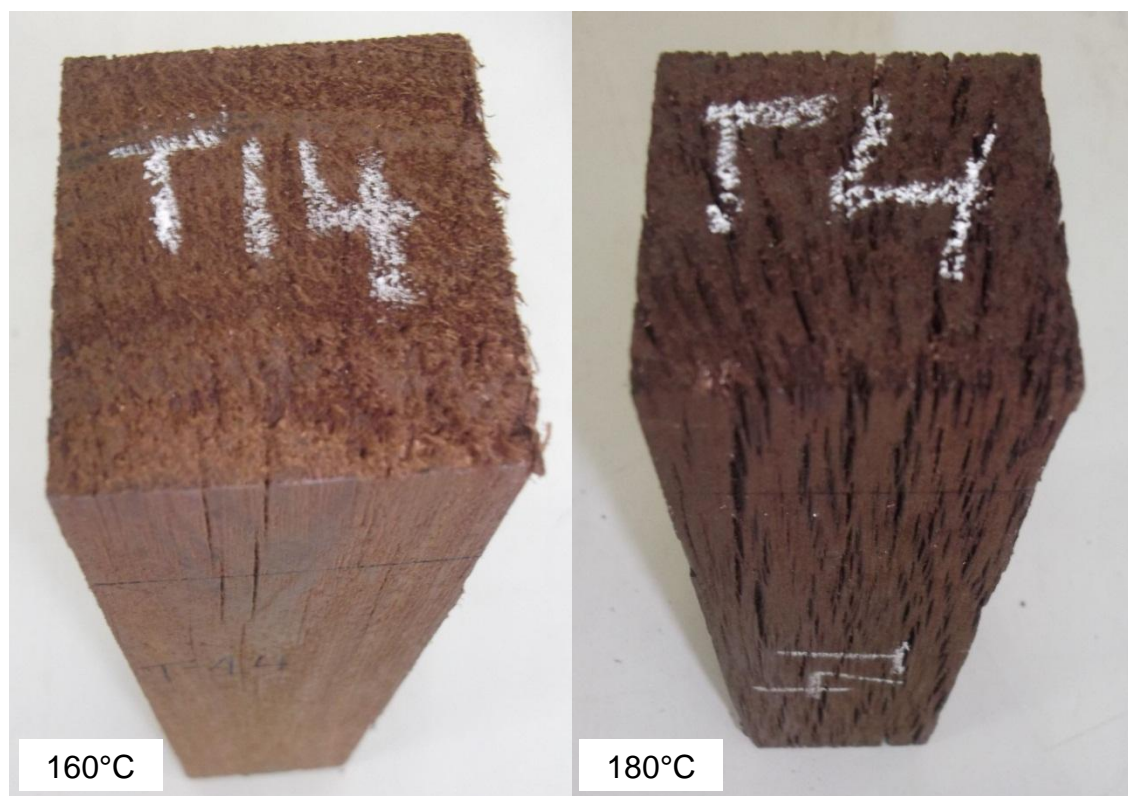


FIGURA 4.8 - CORPOS DE PROVA DO ENSAIO DE COMPRESSÃO PARALELA ÀS FIBRAS DOS TRATAMENTOS 160 E 180°C

Nota-se que o corpo de prova do tratamento 160°C tem poucas e pequenas rachaduras de superfície, localizadas na face mais próxima ao tecido da medula, que é menos resistente, enquanto na outra face este tipo de defeito não ocorre. Já o corpo de prova do tratamento 180°C possui muitas rachaduras severas em todas as faces, inclusive rachaduras internas, que são prejudiciais à resistência mecânica. Assim, conclui-se que na comparação entre estes tratamentos a influência dos defeitos foi significativa no módulo de elasticidade na compressão paralela às fibras.

Os corpos de prova dos tratamentos Testemunha e 140°C não apresentaram defeitos. Como as médias de módulo de elasticidade na compressão dos três primeiros tratamentos não diferiram estatisticamente, depreende-se que a magnitude dos defeitos apresentados na madeira do 160°C não foi suficiente para influenciar significativamente nesta propriedade. Este fato retorna à discussão anterior, tornando difícil a explicação por que a madeira do tratamento 160°C não sofreu perda de rigidez em relação ao 140°C, por três motivos. Primeiro, o teor de hemiceluloses do 160°C foi menor do que do 140°C, em que a diferença foi estatisticamente significativa. Segundo, o teor de lignina de ambos os tratamentos

não foi diferente estatisticamente. Terceiro, a madeira do 160°C tem defeitos, ainda que em pequena magnitude, enquanto a do 140°C foi isenta de defeitos.

No entanto, a mesma dúvida não existe para o módulo de ruptura na compressão, porque as médias desses tratamentos diferiram estatisticamente, em que a do 140°C foi maior e, concomitantemente, com menor redução na resistência (7%) do que o 160°C (44%). Assim, o efeito do teor de hemiceluloses e dos defeitos foi significativo na carga máxima de ruptura entre os tratamentos.

As pesquisas com madeira de *Eucalyptus grandis* têm demonstrado, em geral, que o módulo de ruptura na flexão sofre reduções com a modificação térmica (CALONEGO, 2009; MODES, 2010; LENGOWSKI, 2011). Tomando-se a temperatura de 160°C como exemplo, as reduções na resistência nos trabalhos anteriormente mencionados foram de 6,7, 7,2 e 48,6%, respectivamente, contra 42% do presente estudo.

Para Calonego (2009) e Modes (2010) as reduções foram semelhantes, porque utilizaram o mesmo processo para a modificação térmica (calor seco, em estufa), enquanto o mesmo ocorreu no trabalho de Lengowski (2011) e no presente trabalho, porque analisaram o processo VAP HolzSysteme®. Araújo (2010) avaliou temperaturas superiores a 160°C (180, 200 e 220°C) e os módulos de ruptura e elasticidade na flexão aumentaram em todas as condições. Semelhante resultado foi obtido por Calonego (2009) para o módulo de elasticidade, em que o mesmo sofreu reduções apenas na temperatura mais elevada (220°C).

As reduções no módulo de ruptura na flexão de 27, 42 e 57% dos tratamentos 140, 160 e 180°C, respectivamente, foram todas estatisticamente diferentes entre si.

O módulo de elasticidade na flexão do tratamento 160°C sofreu redução, o mesmo padrão de outros trabalhos que utilizaram a mesma temperatura. Contudo, a magnitude foi maior, de 25%, contra 2,2% (MODES, 2010) e 18,3% (LENGOWSKI, 2011). Ressalta-se, no entanto, que essa redução de 25% do tratamento 160°C não foi estatisticamente diferente dos 19% do 140°C.

A redução em 7% no módulo de ruptura na compressão a 140°C não foi estatisticamente significativa em relação à madeira original, ao contrário dos 44 e

56% dos tratamentos 160 e 180°C. Da mesma forma, as reduções de 4 e 3% no módulo de elasticidade dos tratamentos 140 e 160°C não foram significativas, ao contrário da redução de 23% a 180°C. Em outro trabalho, também foi concluído que o módulo de ruptura foi reduzido, em 8%, quando a madeira de *Eucalyptus grandis* foi modificada a 160°C (MODES, 2010), no entanto, foi uma redução menor do que os 44% do presente trabalho à mesma temperatura.

Esses comportamentos foram diferentes dos observados por Calonego (2009), em que o módulo de ruptura na compressão sofreu acréscimo entre as temperaturas de 140 e 220°C (1,9 a 5,3%), decrescendo apenas a 220°C (5,6%). Já o módulo de elasticidade apresentou o mesmo comportamento, em que sempre houve redução da resistência, independente da temperatura utilizada, variando entre 2,4 e 6,7%, respectivamente para 160 e 180°C. Contudo, as alterações obtidas por Calonego (2009) nos módulos de ruptura e elasticidade na compressão, não foram significativas em relação à madeira original.

Comparando-se o VAP HolzSysteme® com os processos europeus, a redução no módulo de ruptura na compressão do tratamento 140°C (27%) foi próxima ao máximo relatado para o processo Retification®, 26% (RETIWOOD, 2011), e encontra-se dentro da amplitude das madeiras de folhosas modificadas no Plato®, 10 a 30% (PLATOWOOD, 2011). As alterações ocorridas na madeira modificada no processo Perdure® não são significativas, conforme pesquisas apresentadas pelo grupo detentor da patente (PERDURE, 2011). Da mesma forma, os produtos Thermo-S (190°C) e Thermo-D (210°C) não sofrem alterações significativas na resistência à flexão, em que as mesmas iniciam a 220°C. O grupo ainda informa que o módulo de ruptura na compressão paralela da madeira modificada aumenta em 30% (FINNISH THERMOWOOD ASSOCIATION, 2003). Os demais processos não informam as alterações ocorridas na resistência à compressão.

Conforme já discutido anteriormente, a comparação entre os processos é apenas um indicativo para a madeira modificada no VAP HolzSysteme®, que é um processo novo e com variáveis diferentes dos consagrados processos europeus.

5.3 DUREZA JANKA

Um dos aspectos que dificulta a comparação de resultados de dureza com aqueles da literatura é a diferença entre as unidades utilizadas pelos autores. Por exemplo, utilizam-se as unidades de força Newton (IPT, 2012) e quilograma-força por centímetro quadrado (GONCALEZ *et al.*, 2006; MODES, 2010; LENGOWSKI, 2011), que não possuem correspondente com megapascal, que é uma unidade de resistência (força/área). Contudo, para demonstrar tendências, os resultados em diferentes unidades foram utilizados satisfatoriamente.

Na TABELA 4.3 encontram-se as médias de dureza Janka avaliadas nas faces transversal, tangencial e radial por tratamento. Dentre os trabalhos com mesma unidade, a dureza Janka da madeira original foi maior do que as médias apresentadas por Calonego (2009) e Araújo (2010), com respectivamente 20 e 37 MPa.

TABELA 4.3 - RESULTADOS DE DUREZA JANKA TRANSVERSAL, RADIAL E TANGENCIAL POR TRATAMENTO

TRATAMENTOS	DUREZA JANKA (MPa)				
	Transversal	Tangencial	Radial	Teste de Bartlett	ANOVA - Teste F
Testemunha	39 bB (15%)	27 bA (20%)	25 A (34%)	1,08 ^{ns}	17,54 ^{**}
140°C	38 bC (11%)	28 bB (20%)	24 A (26%)	1,04 ^{ns}	27,21 ^{**}
160°C	24 aB (13%)	14 aA (23%)	14 A (23%)	1,00 ^{ns}	49,83 ^{**}
180°C	21 aB (14%)	12 aA (22%)	10 A (15%)	1,15 ^{ns}	53,78 ^{**}
Teste de Bartlett	1,15 ^{ns}	1,17 ^{ns}	1,75 ^{**}	-	-
ANOVA - Teste F	57,64 ^{**}	40,52 ^{**}	-	-	-
Teste H	-	-	35,30 ^{**}	-	-

Números entre parênteses referem-se ao coeficiente de variação. Médias seguidas por uma mesma letra minúscula nas colunas, e uma mesma letra maiúscula nas linhas, não diferem entre si de acordo com o teste de Tukey (5% de probabilidade). n.s.: não significativo em nível de 5%. **significativo em nível de 1%.

De acordo com os resultados do teste de Bartlett, as variâncias entre os tratamentos foram consideradas homogêneas para as durezas transversal e tangencial, o que possibilitou a utilização da ANOVA. Os resultados do teste F

indicaram que pelo menos uma das médias para um mesmo tipo de resistência foi diferente entre os tratamentos. O mesmo não ocorreu para a dureza radial, em que as variâncias foram estatisticamente diferentes. O teste H mostrou que pelo menos uma das medianas foi estatisticamente diferente das demais.

Na FIGURA 4.9 encontra-se o gráfico de caixas para a diferenciação das medianas da dureza Janka radial. Nota-se que houve sobreposição dos entalhes das caixas dos tratamentos Testemunha e 140°C, o que indicou que as medianas destes não diferiram estatisticamente entre si. O mesmo não ocorreu entre os demais tratamentos, mostrando que eles foram estatisticamente diferentes entre si.

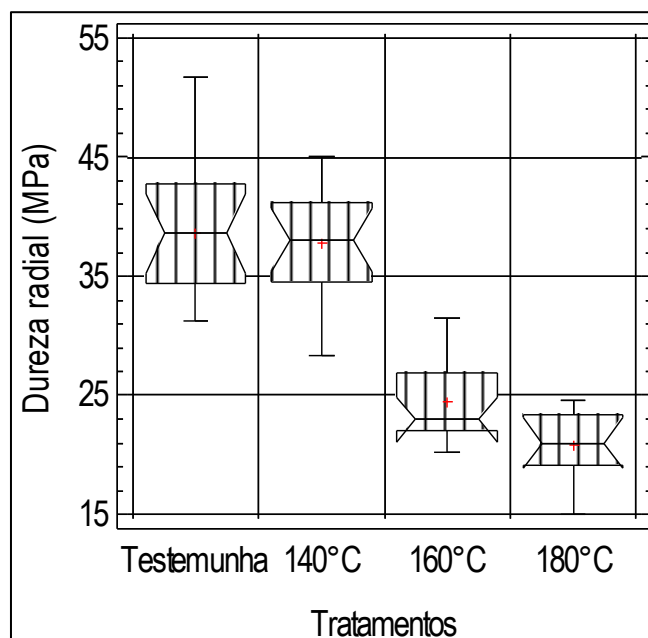


FIGURA 4.9 - DUREZA JANKA RADIAL DE ACORDO COM O TRATAMENTO

Dessa forma, o comportamento da dureza Janka em todas as faces foi o mesmo, dividindo-se em dois grupos: Testemunha e 140°C com as maiores médias, seguidos por 160 e 180°C com as menores.

Os resultados do tratamento 140°C foram os mesmos obtidos por Kocaefe *et al.* (2008) para a madeira de *Populus tremuloides*, em que a modificação térmica não exerceu efeito significativo na dureza. Já os dos tratamentos 160 e 180°C estão em concordância com aqueles de *Pinus nigra* (GÜNDÜZ *et al.*, 2008), em que a dureza diminuiu com o aumento da temperatura de processamento. Não foi observado aumento na dureza Janka da madeira modificada termicamente, conforme relatado por outros autores (KOCAEFE *et al.*, 2008; CAO *et al.*, 2012).

Analisando-se as diferentes faces ensaiadas por tratamento, notou-se que a dureza Janka transversal foi maior do que nas faces radial e tangencial, em que estas duas não diferiram significativamente, exceto no tratamento 140°C. Realmente, maior dureza Janka nos topos do que nas outras faces tem sido o padrão para a madeira de diversas espécies, conforme relatado na literatura (TSOUMIS, 1991; GONÇALEZ *et al.*, 2006; KORKUT *et al.*, 2008a; KORKUT *et al.*, 2008a; MODES, 2010; LENGOWSKI, 2011). Resultados divergentes ocorrem entre as faces tangencial e radial, em que ora a primeira é maior do que a segunda (KORKUT *et al.*, 2008a; MODES, 2010) e vice e versa (KORKUT *et al.*, 2008b; LENGOWSKI, 2011). Contudo, esta diferença possui pequena importância prática (TSOUMIS, 1991), em particular no presente trabalho, em que não houve diferença significativa para a maioria dos tratamentos.

Na FIGURA 4.10 encontra-se o gráfico com a alteração da dureza Janka de acordo com a face, por tratamento. Notou-se um padrão definido, em que maiores reduções foram observadas com o aumento da temperatura, e mesmo a dureza tangencial do tratamento 140°C foi aumentada em 4%. Contudo, as alterações sofridas por este tratamento não foram significativas em relação à Testemunha, o que não ocorreu para aquelas a 160 e 180°C.

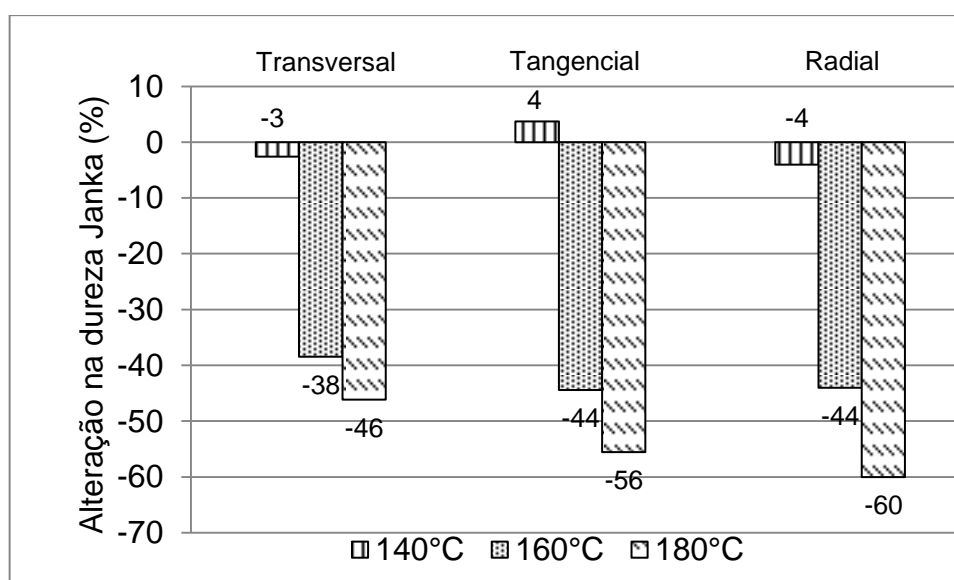


FIGURA 4.10 - ALTERAÇÃO NA DUREZA JANKA EM RELAÇÃO À MADEIRA ORIGINAL DE ACORDO COM A FACE ENSAIADA

Os resultados de dureza da madeira modificada termicamente de *Eucalyptus grandis* têm sido divergentes, conforme a literatura. O comportamento apresentado

pela dureza foi semelhante àquele relatado por Calonego (2009), em que a dureza normal (f_{H90}) decresceu continuamente com o aumento da temperatura, com amplitude de 3,5 a 20,7%, respectivamente para as temperaturas de 140 e 220°C.

Em outros trabalhos com madeira de *Eucalyptus grandis*, a dureza de diferentes faces aumentou com a modificação térmica. Por exemplo, a dureza transversal aumentou em 6,4% (embora não tenha sido significativo), enquanto as durezas radial e tangencial foram reduzidas em, respectivamente 15,0 e 8,6% para um processo realizado a 160°C (MODES, 2010). Para esta mesma temperatura, no processo VAP HolzSysteme[®], as durezas transversal e radial foram reduzidas em 35,0 e 43,0%, respectivamente, enquanto a dureza tangencial aumentou em 65,7% (LENGOWSKI, 2011).

Comparando-se com os processos europeus, a madeira modificada pelo ThermoWood[®] tem a dureza aumentada (FINNISH THERMOWOOD ASSOCIATION, 2003), e o mesmo ocorre para a dureza transversal no Plato[®], enquanto neste processo as demais faces não sofrem alteração significativa (PLATOWOOD, 2011).

Na FIGURA 4.11 encontra-se o gráfico com as linhas de tendência da dureza Janka das diferentes faces em relação à química da madeira. O comportamento das durezas transversal, tangencial e radial foi o mesmo, e possui a mesma tendência que o teor de holocelulose, indicando que a perda de massa de hemiceluloses foi responsável pela redução da dureza. Não houve um padrão definido entre dureza e lignina, para que se pudesse fazer qualquer associação.

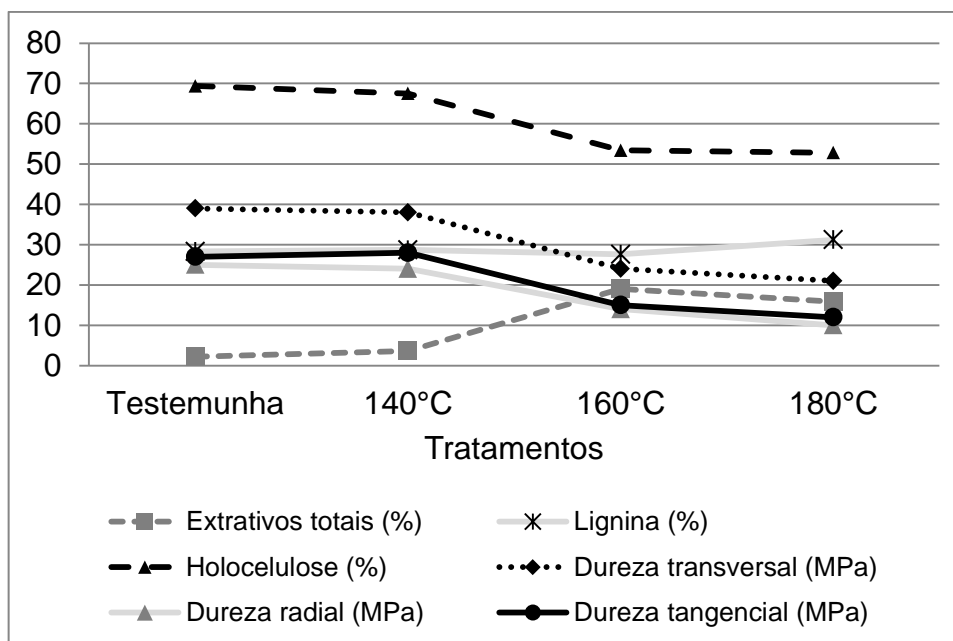


FIGURA 4.11 - COMPORTAMENTO DA DUREZA JANKA COM A QUÍMICA DA MADEIRA

5.4 RESISTÊNCIA AO DESGASTE ABRASIVO

A resistência ao desgaste abrasivo é uma propriedade que não tem sido comumente estudada para a madeira maciça, menos ainda para a modificada termicamente. O tipo de ensaio que foi utilizado, de acordo com a ASTM D 4060 (2010), em particular, é comumente aplicado na indústria nacional de pisos para verificar a aderência de vernizes.

Porém, é conhecido que a dureza, que é uma propriedade comumente avaliada, está relacionada com a resistência à abrasão e fricção, e possui particular importância para a utilização da madeira em pisos e móveis (TSOUMIS, 1991). Portanto, espera-se que a resistência ao desgaste abrasivo apresente um comportamento semelhante ao da dureza Janka.

Como a madeira modificada termicamente do processo VAP HolzSysteme® tem a sua principal aplicação em *decks*, e a de outros processos também recebe a mesma aplicação, além de pisos e assoalhos (FINNISH THERMOWOOD ASSOCIATION, 2003; PERDURE, 2011; PLATOWOOD, 2011; MENZ HOLZ, 2012), considerou-se necessário realizar algum tipo de avaliação do desgaste superficial. Ainda mais porque a madeira modificada termicamente torna-se mais friável

(STAMM, 1964; VERNONIS, 2001; HILL, 2006; PHUONG *et al.*, 2007; ARNOLD, 2010; RATNASINGAM; IORAS, 2011).

Na TABELA 4.4 encontram-se as perdas de massa por tratamento, que caracterizaram a resistência ao desgaste abrasivo. De acordo com o teste de Bartlett, as variâncias dos tratamentos não foram homogêneas com 95% de confiança, impossibilitando a aplicação da ANOVA. Portanto, optou-se pelo teste H para análise das medianas dos tratamentos, e o mesmo revelou que houve diferença entre elas com 99% de confiança.

TABELA 4.4 - RESULTADOS DE PERDA DE MASSA DO ENSAIO DE DESGASTE ABRASIVO POR TRATAMENTO

TRATAMENTOS	PERDA DE MASSA (%)
Testemunha	0,91 (21%)
140°C	0,25 (26%)
160°C	0,56 (11%)
180°C	1,41 (7%)
Teste de Bartlett	1,57*
Teste H	21,37**

Números entre parênteses referem-se ao coeficiente de variação. **significativo em nível de 1%.
*significativo em nível de 5%.

Na FIGURA 4.12 encontra-se o gráfico de caixas da perda da massa de acordo com o tratamento, e pode-se observar que as medianas de todos os tratamentos diferiram estatisticamente entre si.

A madeira do tratamento 140°C apresentou a maior resistência ao desgaste abrasivo, caracterizada pela menor perda de massa, seguida pelo tratamento 160°C. Dentre os tratamentos modificados termicamente, a madeira do 180°C foi a única menos resistente que a original.

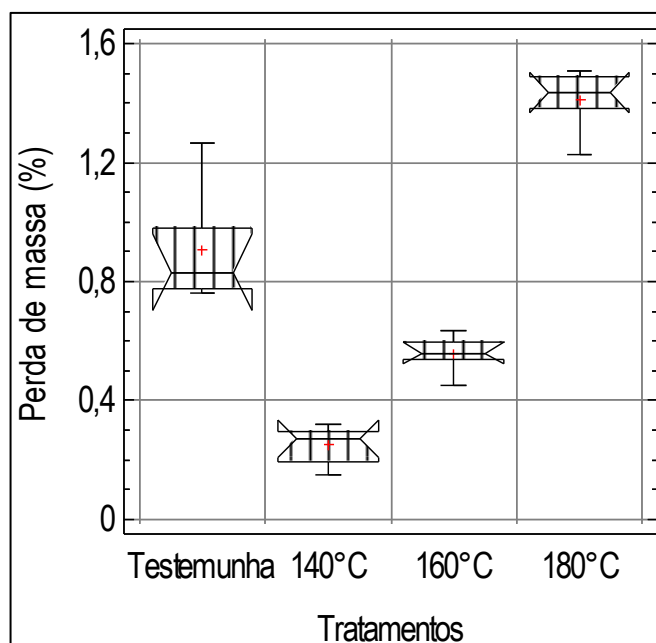


FIGURA 4.12 - PERDA DE MASSA NO ENSAIO DE DESGASTE ABRASIVO DE ACORDO COM O TRATAMENTO

Na FIGURA 4.13 encontram-se as linhas de tendência da perda de massa no ensaio de desgaste abrasivo com a química da madeira. Adicionalmente plotou-se a linha da dureza Janka tangencial, para buscar-se alguma associação entre esta e a perda de massa, porque os corpos de prova foram ensaiados na face tangencial.

Anteriormente à avaliação da FIGURA 4.13, ressalta-se que a análise estatística revelou que todas as médias de perda de massa diferiram entre si, diferente da dureza tangencial, em que as médias dos tratamentos se agruparam em dois blocos (Testemunha e 140°C; 160 e 180°C), o que já denota comportamento diferente entre as propriedades.

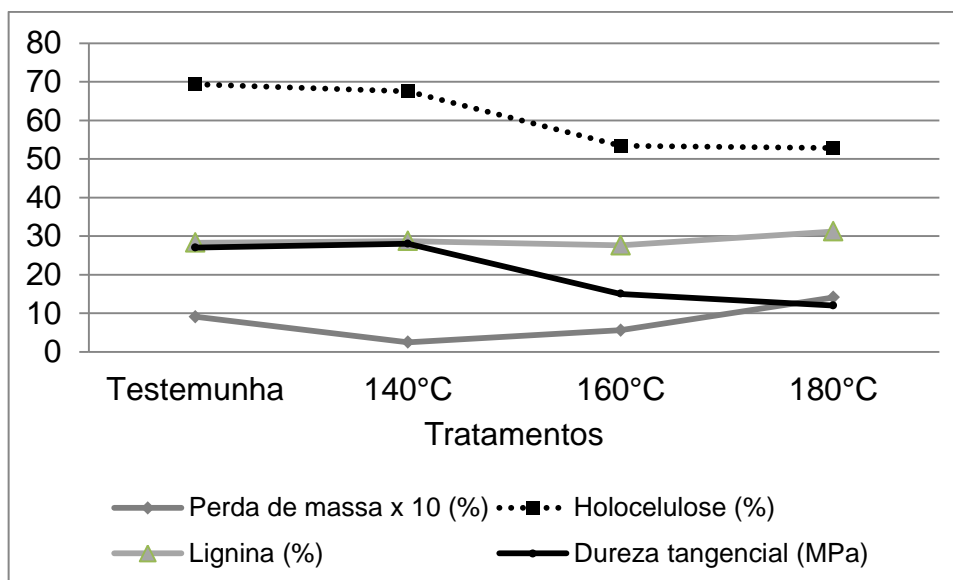


FIGURA 4.13 - COMPORTAMENTO DA PERDA DE MASSA EM RELAÇÃO À DUREZA TANGENCIAL E QUÍMICA DA MADEIRA

De acordo com a FIGURA 4.13 não foi possível fazer uma associação plena entre dureza e perda de massa para todos os tratamentos. Apenas a maior perda de massa (1,41%) coincidiu com a menor dureza (12 MPa), na temperatura de 180°C. Poderia ser mencionado que a maior dureza absoluta (porque não é diferente estatisticamente do Testemunha), de 28 MPa, coincidiu com a menor perda de massa (0,25%), no tratamento 140°C. Para que esta conclusão fosse verdadeira seria necessário o tratamento Testemunha ter perda de massa inferior ao 160°C, o que não ocorreu.

Como a dureza exibiu mesmo comportamento que o teor de holocelulose, a discussão anteriormente apresentada é idêntica para a comparação entre perda de massa e química da madeira. Não foi possível fazer uma relação precisa entre perda de massa no desgaste abrasivo e a química da madeira, e supõe-se que, neste caso, a interação entre os constituintes químicos (e não a análise isolada) tenha sido responsável pelos resultados.

Ainda, conforme observado no ensaio de flexão estática, acredita-se que a madeira do tratamento 180°C realmente tornou-se mais frável do que as demais, e este efeito pode ter sido potencializado pelos defeitos, resultando em maior perda de massa no ensaio de desgaste abrasivo. Nas FIGURAS 4.14 e 4.15 são apresentados corpos de prova representativos da madeira dos quatro tratamentos.

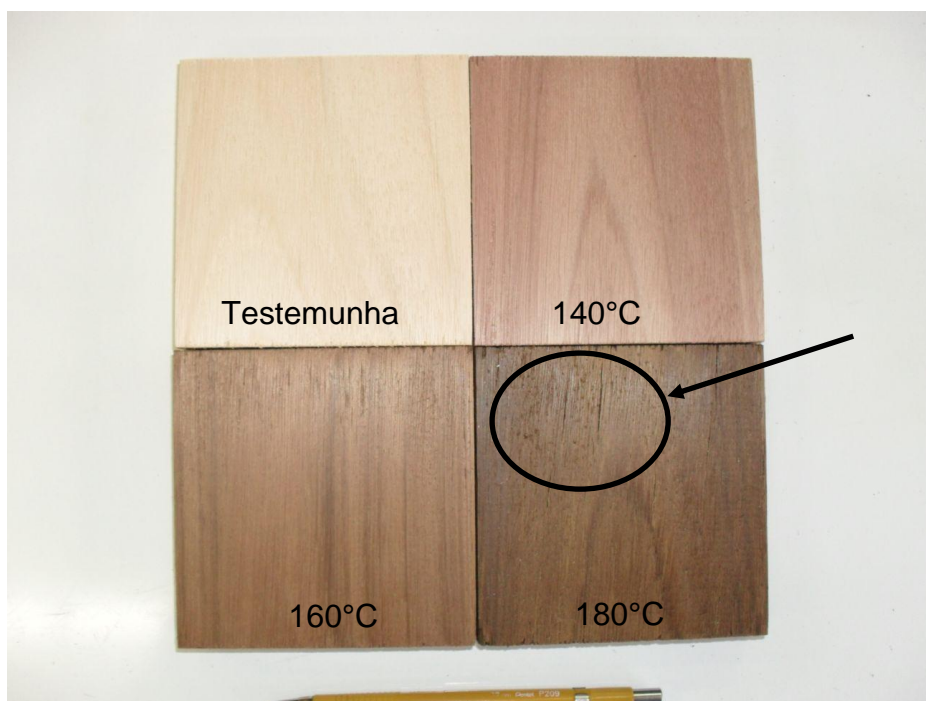


FIGURA 4.14 - FACE TANGENCIAL DA MADEIRA UTILIZADA NO ENSAIO DE DESGASTE ABRASIVO POR TRATAMENTO, DESTACANDO-SE O DEFEITO NO CORPO DE PROVA DO 180°C

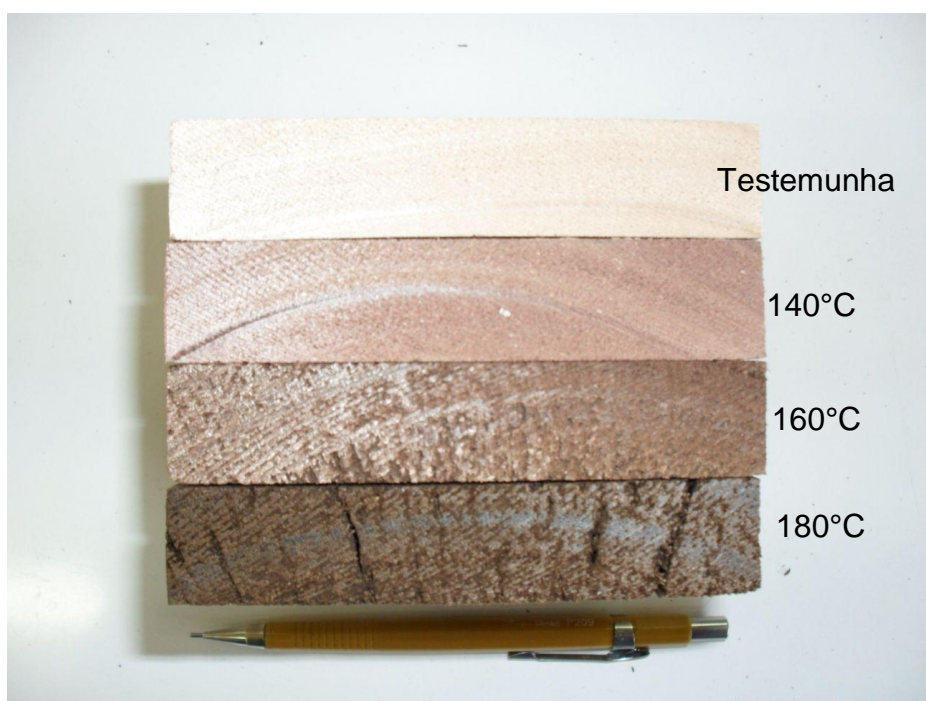


FIGURA 4.15 - SEÇÕES TRANSVERSAIS DA MADEIRA UTILIZADA NO ENSAIO DE DESGASTE ABRASIVO POR TRATAMENTO

Na FIGURA 4.14, foi destacado no corpo de prova do 180°C algumas rachaduras superficiais, o que não ocorreu nos demais tratamentos. Tornam-se mais evidentes os defeitos da madeira modificada a 180°C ao analisarem-se as seções transversais (FIGURA 4.15), em que severas rachaduras internas podem ser vistas, ao contrário da madeira dos demais tratamentos.

Notou-se, ainda, que a seção transversal da madeira a 160°C tornou-se expeditamente mais rugosa, à ação da serra circular, do que a madeira dos tratamentos Testemunha e 140°C, contudo, não ocorreram defeitos naquele tratamento.

Por último, a madeira utilizada nesse ensaio pertenceu à posição “A” (Capítulo 1), correspondente a madeira mais próxima à casca, portanto, a madeira mais adulta e de melhor qualidade. A intensidade do processo durante a realização do tratamento 180°C evidencia-se claramente nesse caso, porque mesmo a madeira mais resistente apresentou defeitos severos, enquanto nos demais os mesmos não ocorreram. Esta discussão está em concordância com a apresentada no Capítulo 2, em que foi realizada uma análise expedita geral da qualidade da madeira modificada termicamente no processo VAP HolzSysteme®.

6 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

- De modo geral, a modificação térmica causou redução na resistência mecânica da madeira, por causa da perda de massa, em que a redução foi diretamente relacionada com a temperatura.
- O módulo de ruptura na flexão estática foi a propriedade mais afetada pelo processo, por causa da estreita relação com a perda de massa de hemiceluloses. O contrário ocorreu para o módulo de elasticidade na compressão paralela às fibras, que está mais relacionado com a lignina, que não sofreu perda de massa.
- A rigidez foi menos afetada pelo processo do que a resistência máxima de ruptura, de acordo com os ensaios de flexão estática e compressão paralela às fibras. Isto ocorreu porque a rigidez é mais dependente dos teores de celulose e lignina, que não sofreram perda de massa, ao passo que a resistência máxima de ruptura é mais relacionada com as hemiceluloses, que foram os constituintes mais degradados da parede celular.
- O módulo de ruptura na compressão paralela às fibras e a dureza Janka não foram alterados com a utilização de até 140°C, porém começaram a sofrer redução a 160°C. O mesmo ocorreu com o módulo de elasticidade até a temperatura de 160°C, sofrendo redução à maior temperatura utilizada (180°C).
- A dureza Janka foi maior na face transversal (topo) do que nas demais, em que a tendência geral foi de não haver diferença entre as faces tangencial e radial. A dureza demonstrou-se estreitamente relacionada com o teor de holocelulose.
- A madeira modificada termicamente tornou-se mais resistente ao desgaste abrasivo, até a temperatura de 160°C, e esta foi a única propriedade que aumentou significativamente em resposta ao processo e, da mesma forma, foi a única que não apresentou relação definida com os constituintes químicos da parede celular.
- Recomenda-se a realização de outros ensaios mecânicos, tais como cisalhamento, arrancamento de pregos e parafusos, demais uniões metálicas e mesmo da resistência à adesão.

REFERÊNCIAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **ASTM D 4060**: abrasion resistance of organic coatings by the taber abraser. Philadelphia, 2010.

ARAÚJO, S. de O. **Propriedades de madeiras termorretificadas**. 77 f. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2010.

ARNOLD, M. Effect of moisture content on the bending properties of thermally modified beech and spruce. **Journal of Materials Science**, Berlin, v. 45, n. 3, p. 669-680, 2010.

BOONSTRA, M. J.; VAN ACKER, J.; TJEERDSMA, B. F.; KEGEL, E. V. Strength properties of thermally modified softwoods and its relation to polymeric structural wood constituents. **Annals of Forest Science**, Les Ulis, v. 64, n. 7, p. 679-690, 2007.

BORREGA, M.; KÄRENLAMPI, P. P. Mechanical behavior of heat-treated spruce (*Picea abies*) wood at constant moisture content and ambient humidity. **Holz als Roh- und Werkstoff**, Berlin, v. 66, n. 1, p. 63-69, 2008.

CALONEGO, F. W. **Efeito da termorretificação nas propriedades físicas, mecânicas e na resistência a fungos deterioradores da madeira de *Eucalyptus grandis* Hill ex. Maiden**. 149 f. Tese (Doutorado em Agronomia) – Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual de São Paulo, Botucatu, 2009.

CAO, Y.; LU, J.; HUANG, R.; ZHAO, X.; JIANG, J. Effect of steam-heat treatment on mechanical properties of chinese fir. **BioResources**, Raleigh, v. 7, n. 1, p. 1123-1133, 2012.

COMISIÓN PANAMERICANA DE NORMAS TÉCNICAS (COPANT). **COPANT 464**: Método de determinación de la compresión axil o paralelo al grano. Buenos Aires, 1972.

COMISIÓN PANAMERICANA DE NORMAS TÉCNICAS (COPANT). **COPANT 465**: Método de determinación de la dureza. Buenos Aires, 1972.

COMISIÓN PANAMERICANA DE NORMAS TÉCNICAS (COPANT). **COPANT 555**: Método de ensayo de flexión estática. Buenos Aires, 1973.

ESTEVES, B. M.; DOMINGOS, I.; PEREIRA, H. Improvement of technological quality of eucalypt wood by heat treatment in air at 170-200°C. **Forest Products Journal**, Madison, v. 57, n. 1/2, p. 47-52, 2007a.

ESTEVES, B. M.; MARQUES, A. V.; DOMINGOS, I.; PEREIRA, H. Influence of steam heating on the properties of pine (*Pinus pinaster*) and eucalypt (*Eucalyptus globulus*) wood. **Wood Science and Technology**, Berlin, v. 41, n.3, p.193-207, 2007b.

ESTEVEES, B. M.; PEREIRA, H. M. Wood modification by heat treatment: a review. **BioResources**, Raleigh, v. 1, n. 4, p. 370-404, 2009.

FINNISH THERMOWOOD ASSOCIATION. **ThermoWood® handbook** Helsinki, 2003.

GARCIA, R.A.; CARVALHO, A.M.; LATORRACA, J.V.F.; MATOS, J.L.M.; SANTOS, W.A.; SILVA, R.F.M. Nondestructive evaluation of heat-treated *Eucalyptus grandis* Hill ex Maiden wood using stress wave method. **Wood Science and Technology**, Berlin, v.46, n.1, p.41-52, 2012.

GONÇALEZ, J. C.; BREDÁ, L. de C.; BARROS, J. F. M.; MACEDO, D. G.; JANIN, G.; COSTA, A. F. de; VALE, A. T. do. Características tecnológicas das madeiras de *Eucalyptus grandis* W.Hill ex Maiden e *Eucalyptus cloeziana* F. Muell visando ao seu aproveitamento na indústria moveleira. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 16, n. 3, p. 329-341, 2006.

GÜNDÜZ, G.; KORKUT, S.; KORKUT, D. S. The effects of heat treatment on physical and technological properties and surface roughness of Camiyani Black Pine (*Pinus nigra* Arn. subsp. *pallasiana* var. *pallasiana*) wood. **Bioresource Technology**, Amsterdam, v. 99, n. 7, p. 2275-2280, 2008.

HILL, C. **Wood modification: chemical, thermal and other processes**. West Sussex: John Wiley & Sons, 2006.

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DE SÃO PAULO (IPT). Disponível em: <http://www.ipt.br/informacoes_madeiras3.php?madeira=13>. Acesso em: 30/5/2012.

KOCAEFE, D.; PONCSÁK, S.; BOLUK, Y. Effect of thermal treatment on the chemical composition and mechanical properties of birch and aspen. **BioResources**, Raleigh, v. 3, n. 2, p. 517-537, 2008.

KOCAEFE, D.; PONCSÁK, S.; TANG, J.; BOUAZARA, M. Effect of heat treatment on the mechanical properties of North American jack pine: thermogravimetric study. **Journal of Materials Science**, Berlin, v. 45, n. 3, p. 681-687, 2010.

KORKUT, S.; ARGÜL, M.; DÜNDAR, T. The effects of heat treatment on some technological properties of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) wood. **Bioresource technology**, Amsterdam, v. 99, n. 6, p. 1861-1868, 2008b.

KORKUT, S.; KÖK, M.S.; KORKUT, D.S.; GÜRLEYEN, T. The effects of heat treatment on technological properties in Red-bud maple (*Acer trautvetteri* Medw.) wood. **Bioresource technology**, Amsterdam, v. 99, n. 6, p. 1538-1543, 2008a.

KRETSCHMANN, D. E. Mechanical properties of wood. In: FOREST PRODUCTS LABORATORY. **Wood Handbook: wood as an engineering material**. Madison: United States Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory, 2010. p. 5-1 – 5-46.

LENGOWSKI, E. C. **Efeito da termorreificação nas propriedades anatômicas, físico-mecânicas e químicas das madeiras de *Pinus taeda*, *Eucalyptus grandis* e *Tectona grandis***. 103 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em

Engenharia Industrial Madeireira) – Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

LIMA, I. L. de; GARCIA, J. N. Efeito da fertilização em propriedades mecânicas da madeira de *Eucalyptus grandis*. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 21, n. 3, p. 601-608, 2011.

LIMA, I. L. de; GARCIA, J. N. Variação da densidade aparente e resistência à compressão paralela às fibras em função da intensidade de desbaste, adubação e posição radial em *Eucalyptus grandis* Hill ex Maiden. **Revista Árvore**, Viçosa, MG, v. 34, n. 3, p. 551-559, 2010.

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DE SÃO PAULO (IPT). Disponível em: <http://www.ipt.br/informacoes_madeiras3.php?madeira=13>. Acesso em: 30/5/2012.

MODES. K. S. **Efeito da retificação térmica nas propriedades físico-mecânicas e biológicas das madeiras de *Pinus taeda* e *Eucalyptus grandis***. 99 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) – Departamento de Ciências Florestais, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2010.

PERDURE. Disponível em: <<http://www.perdure.com/PerdurePortal/DesktopDefault.aspx?tabindex=0&tabid=24>>. Acesso em: 22/5/2011.

PHUONG, L. X.; SHIDA, S.; SAITO, Y. Effects of heat treatment on brittleness of *Styrax tonkinensis* wood. **Wood Science**, Berlin, v. 53, n. 3, p. 181-186, 2007.

PLATOWOOD. Disponível em: <<http://www.platowood.nl/languages/english>>. Acesso em: 4/11/2011.

PONCSÁK, S.; KOCAEFE, D.; BOUAZARA, M.; PICHETTE, A. Effect of high temperature treatment on the mechanical properties of birch (*Betula papyrifera*). **Wood Science and Technology**, Berlin, v. 40, n. 8, p. 647-663, 2006.

RATNASINGAM, J.; IORAS, F. Effect of the heat treatment on the machining and other properties of hubberwood. **European Journal of Wood and Wood Products**, Berlin, publicado online em 09 novembro 2011. Disponível em: <<http://www.springerlink.com/content/40jgl23n7ppo4415/fulltext.pdf>>. Acesso em: 31/5/2012.

RETIWOOD. Disponível em: <<http://www.retiwood.com>>. Acesso em: 17/5/ 2011.

RIBEIRO JÚNIOR, J. I. **Análises estatísticas no SAEG**. Viçosa, MG: UFV, 2001.

SANTOS, J. A. Mechanical behavior of Eucalyptus wood modified by heat. **Wood Science and Technology**, Berlin, v. 34, n. 1, p. 39-43, 2000.

SHI, J. L.; KOCAEFE, D.; ZHANG, J. Mechanical behavior of Québec wood species heat-treated using thermo wood process. **Holz als Roh- und Werkstoff**, Berlin, v.65, n. 4, p. 255-259, 2007.

SILVA, J. de C. **Caracterização da madeira de *Eucalyptus grandis* Hill ex. Maiden, de diferentes idades, visando a sua utilização na indústria moveleira.**

160 f. Tese (Doutorado em Ciências Florestais) – Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2002.

SPIEGEL, M. R. **Estatística**. 3. ed. São Paulo: Pearson Education do Brasil, 1994.

STAMM, A. J. **Wood and cellulose science**. New York: The Ronald Press, 1964.

THOMAS, R. J. Wood: Formation and Morphology. In: LEWIN, M.; GOLDSTEIN, I. S. (Ed.). **Wood Structure and Composition**. New York: Dekker, 1991. p. 7-47.

TSOUMIS, G. T. **Science and technology of wood**: structure, properties, utilization. New York: Chapman & Hall, 1991.

UNSAL, O.; AYRILMIS, N. Variations in compression strength and surface roughness of heat-treated Turkish river red gum (*Eucalyptus camaldulensis*) wood. *Wood Science*, Berlin, v. 51, n. 4, p. 405-409, 2005.

UNSAL, O.; KORKUT, S.; ATIK, C. The effect of heat treatment on some properties and colour in eucalyptus (*Eucalyptus camaldulensis* Dehn.) wood. **Maderas: Ciencia y Tecnología**, Concepción, v. 5, n. 2, p. 145-152, 2003.

VERNOIS, M. Heat treatment of wood in France – state of the art. In: COST ACTION E22: Environmental Optimisation of Wood Protection, 2001, Antibes. **Proceedings of special seminar “Review on heat treatments of wood”**. Hamburg: The Federal Research Centre for Forestry and Forest Products Information and Documentation, 2001. p. 39-46.

WINANDY, J. E.; ROWELL, R. M. The chemistry of wood strength. In: ROWELL, R.M. **The chemistry of solid wood**. Washington: American Chemical Society, 1984. p. 211-256.

Capítulo 5 – Resistência à biodeterioração da madeira de *Eucalyptus grandis* modificada termicamente pelo processo VAP HolzSysteme®

RESUMO

A madeira é um material natural de origem orgânica e biodegradável. Por isto, quando exposta em condições favoráveis, a mesma pode ser deteriorada por organismos xilófagos, dentre os quais os principais são os térmitas e os fungos. Uma das principais vantagens apresentadas pelos processos de modificação térmica tem sido o aumento da resistência da madeira à biodeterioração, sem a utilização de produtos químicos tóxicos que possam trazer malefícios ao homem e animais domésticos em contato com seus produtos, o que também facilita o seu manejo para reciclagem e destinação de resíduos. O objetivo deste capítulo foi estudar o efeito da modificação térmica realizada pelo processo VAP HolzSysteme® na resistência à biodeterioração da madeira de *Eucalyptus grandis*. Para tanto foi analisada a deterioração causada pelos fungos *Gloeophyllum trabeum* e *Postia placenta* (ambos causadores de podridão parda), e por térmitas subterrâneos *Nasutitermes* sp., conforme procedimentos propostos pela *American Standard for Testing and Materials*; além da degradação por térmitas de madeira seca *Cryptotermes* sp., de acordo com os procedimentos do Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo (IPT). A madeira modificada termicamente a 180°C tornou-se mais resistente que a madeira original à deterioração causada pelos fungos de podridão parda *Postia placenta* e *Gloeophyllum trabeum*, por causa das modificações da composição química da parede celular, a saber, redução do teor de holocelulose, aumento da fração dos extrativos e aumento aparente do teor de lignina. A madeira modificada termicamente foi classificada, no mínimo, com “resistência moderada” (tratamentos 140 e 160°C) à deterioração causada pelo fungo *Gloeophyllum trabeum*. De modo geral, a madeira modificada termicamente foi menos resistente ao fungo *Postia placenta*, em que o tratamento 140°C recebeu a pior classificação qualitativa (“pouco resistente”), que foi a mesma da madeira de *Pinus* sp. O aumento progressivo da temperatura representou aumento da resistência à deterioração fúngica de *Postia placenta*. Porém, o mesmo não ocorreu para *Gloeophyllum trabeum*, sobretudo porque não houve diferença significativa entre a resistência dos tratamentos 140 e 160°C. O efeito da modificação térmica foi nulo na resistência à deterioração pelos térmitas *Nasutitermes* sp. (subterrâneo) e *Cryptotermes* sp. (de madeira seca), ou seja, a madeira modificada termicamente obteve a mesma resistência da original. Recomenda-se a realização de ensaios com outros organismos xilófagos, especialmente fungos de podridão parda, podridão mole e coleópteros.

Palavras-chave: Fungos apodrecedores. *Postia placenta*. *Gloeophyllum trabeum*. Térmitas. *Nasutitermes* sp. *Cryptotermes* sp.

Chapter 5 – Resistance to biodeterioration of thermally modified *Eucalyptus grandis* wood by VAP HolzSysteme® process

ABSTRACT

Wood is a natural, organic and biodegradable material. Therefore, when it is exposed to favorable conditions, it can be damaged by xylophages organisms, among which the main ones are the termites and fungi. One of the main advantages of thermal modification processes is the increased decay resistance, without the use of toxic chemicals, which can be hazardous to people and pets that have contact to its products, and also makes easier the management for recycling and waste disposal. The aim of this chapter was to study the effect of the thermal modification VAP HolzSysteme® process on the biodeterioration resistance of *Eucalyptus grandis* wood to xylophages organisms. Therefore, it was analyzed the decay caused by fungi *Gloeophyllum trabeum* and *Postia placenta* (both brown-rot fungi), and deterioration caused by subterranean termites *Nasutitermes* sp., according to the American Standard for Testing and Materials. Besides these xylophages, there were also analyzed the degradation caused by dry-wood termites *Cryptotermes* sp., according to the IPT - *Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo* (Institute of Technological Researches of São Paulo). Thermally modified wood at 180°C became more resistant to decay caused by brown-rot fungi than original wood, due to modifications on cell wall chemical composition: reduction of hollocellulose, increase of extractives and apparent increase of lignin content. Thermally modified wood was graded as, at least, “moderately resistance” (treatments 140 and 160°C) to decay caused by *Gloeophyllum trabeum*. In general, thermally modified wood was less resistant to *Postia placenta*, in which the treatment 140°C had the worst qualitative grade (“nonresistant”), which was the same grade of *Pinus* sp. wood. Increasing progressively the temperature caused increased decay resistance to *Postia placenta*. However, the same was not true for *Gloeophyllum trabeum*, mostly because there was not significant difference between the resistances of treatments 140 and 160°C. The effect of thermal modification was null for both termites species *Nasutitermes* sp. (subterranean) and *Cryptotermes* sp. (dry-wood), in other words, thermally modified wood had the same resistance of original one. It is recommended more tests with other xylophages organisms, especially white-rot and soft-rot fungi, and beetles.

Key words: Decay resistance. *Postia placenta*. *Gloeophyllum trabeum*. *Nasutitermes* sp. *Cryptotermes* sp.

1 INTRODUÇÃO

As gerações brasileiras do século XXI já convivem naturalmente com uma pequena gama de espécies madeireiras no mercado, principalmente os consumidores das Regiões Sul e Sudeste. Desconsiderando-se os diversos fatores que possam explicar esse panorama, dentre eles a maior quantidade de florestas plantadas nessas regiões, o fato é que as chamadas “madeiras de lei” já não se encontram disponíveis, seja por restrições ambientais de ordem legal, seja pela exaustão das fontes destas matérias-primas.

Assim, no passado, a madeira utilizada para fins exteriores, em contato direto com umidade, exposta às intempéries e a locais com elevada classe de risco de ataque por fungos apodrecedores e insetos xilófagos, normalmente era o cerne de espécies de elevada durabilidade natural, dentre elas, ipê, jatobá, jacarandá-da-bahia, braúna e peroba-rosa.

Contudo, no presente, com a pouca oferta (ou mesmo inexistência) de madeira de cerne de elevada durabilidade natural, tem sido prática industrial comum a utilização de produtos químicos tóxicos preservantes, que aumentam a resistência da madeira à deterioração por organismos xilófagos.

O início da indústria moderna de proteção da madeira ocorreu na década de 1830, quando Bethell desenvolveu um método de impregnação por pressão, utilizando creosoto e alcatrão. Na primeira parte do século XX ocorreu o grande desenvolvimento dos sistemas que empregavam produtos preservantes solúveis em água, tais como os arseniatos, cromatos, fluoretos e nitrofenóis (HILL, 2006).

A eficiência desses produtos demonstrou-se satisfatória, e os mesmos têm sido largamente utilizados até hoje, com poucas modificações nas suas formulações originais. Assim, até o presente, a melhor forma de proteção da madeira exposta à biodeterioração é a impregnação com produtos químicos preservantes sob pressão.

Contudo, tais produtos têm sofrido uma série de restrições legais, impedindo seu uso, principalmente daqueles que possuem contato direto com o homem e

animais durante serviço, por causa de um provável potencial tóxico e causador de doenças.

Além disso, o manejo dos resíduos da madeira preservada com esses produtos tem se demonstrado difícil, em que poucas alternativas além da incineração têm se apresentado como técnica e economicamente viáveis, bem como eficazes. Então, a soma do possível potencial tóxico com um manejo de resíduos insatisfatório, tem resultado em menor aceitação dos produtos madeireiros preservados sob pressão por uma sociedade consumidora cada vez mais esclarecida e “sustentável”.

Nesse contexto, uma das alternativas viáveis tem sido a utilização de madeira modificada termicamente. As empresas detentoras dos processos industriais asseguram que os produtos adquirem maior resistência à biodeterioração do que a madeira original (exceto a térmitas), sem a adição de produtos químicos, não representando riscos à saúde de seres humanos e animais domésticos.

Além disso, ao final do ciclo de utilização dos produtos, os resíduos de madeira modificada termicamente podem ser manejados da mesma forma que a madeira original; podendo ser reciclados em outros produtos, ou dispostos adequadamente na natureza, sem nenhum potencial de risco adicional (que pudesse trazer prejuízos ambientais) além dos que a madeira original normalmente já proporciona.

2 OBJETIVOS

O objetivo deste capítulo foi avaliar o efeito da modificação térmica realizada pelo processo VAP HolzSysteme® na resistência à biodeterioração da madeira de *Eucalyptus grandis*. Para isto, foram avaliadas as resistências aos seguintes organismos xilófagos:

- *Postia placenta* e *Gloeophyllum trabeum* - fungos de podridão parda;
- *Nasutitermes* sp. - térmita subterrâneo;
- *Cryptotermes* sp. - térmita de madeira seca.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 DURABILIDADE NATURAL DA MADEIRA

A madeira sofre deterioração por agentes abióticos (climáticos, mecânicos, químicos e térmicos) e bióticos (algas, fungos, bactérias, insetos, moluscos e crustáceos), que afetam a sua aparência, estrutura anatômica e composição química. O nível de deterioração varia, desde simples descoloração superficial até severos ataques que inutilizam a madeira completamente, em que árvores vivas, toras, madeira serrada e produtos derivados são susceptíveis (TSOUMIS, 1991).

Os agentes de origem biótica que degradam a madeira são bactérias, algas, fungos, insetos e xilófagos marinhos. Porém, os três últimos grupos são os principais degradadores, dada a elevada abrangência territorial que possuem e a magnitude da degradação produzida na madeira e derivados, trazendo sérios prejuízos econômicos à sociedade (TSOUMIS, 1991; BARREAL, 1998; CLAUSEN, 2010).

Em geral, os organismos xilófagos necessitam de quatro fatores para obterem sucesso nos seus ataques à madeira: fonte de nutrientes, umidade, oxigênio e temperatura (TSOUMIS, 1991). Havendo as condições ideais para cada organismo, o mesmo se desenvolve satisfatoriamente e, de modo geral, três funções ecológicas principais são satisfeitas ao conseguirem infestar a madeira: alimentação, proteção (abrigo) e reprodução (KIRK; COWLING, 1984).

A resistência da madeira aos fatores abióticos e bióticos é chamada durabilidade natural, e pode ser expressa pelo tempo no qual a madeira preserva sua utilidade sem proteção especial, tal como o tratamento preservante. Se a madeira em serviço não for exposta a esses fatores, sua durabilidade é praticamente ilimitada (TSOUMIS, 1991).

A durabilidade natural entre espécies varia largamente, em que algumas são muito resistentes, enquanto outras são extremamente susceptíveis aos organismos xilófagos. Embora tenham sido realizados esforços para o agrupamento das espécies em classes de durabilidade, a obtenção de classificações precisas não é

possível, por causa das diferenças inerentes das espécies, das condições de uso, dos organismos xilófagos e dos tipos de ensaios utilizados (CLAUSEN, 2010).

Além dos principais componentes estruturais da parede celular (celulose, hemiceluloses e lignina), a madeira também contém um grande número de substâncias, tanto de baixo quanto de alto peso molecular, que não desempenham função estrutural, conhecidas como extrativos. A maioria deles está localizada no cerne, e a presença de alguns é responsável pelo escurecimento do tecido. Quando os extrativos são potencialmente tóxicos, a madeira de cerne torna-se relativamente mais resistente ao ataque de organismos xilófagos (KOLLMANN; CÔTÉ JUNIOR, 1968).

As madeiras das folhosas *Vanillosmopsis erythropappa*, *Amburana cearensis*, *Machaerium scleroxylon*, *Corymbia citriodora* e *Eucalyptus gumifera* foram classificadas com elevada durabilidade natural ao ataque do fungo de podridão parda *Gloeophyllum trabeum*, por causa da baixa perda de massa apresentada. Contudo, após a realização de extração completa das madeiras com diferentes extratores por espécie, a perda de massa aumentou, comprovando o efeito dos extrativos na durabilidade natural da madeira (OLIVEIRA *et al.*, 2005).

O cerne das madeiras de várias espécies possui diferentes graus de durabilidade natural ou resistência à biodeterioração. Entretanto, o alburno natural de praticamente todas as espécies possui baixa resistência à biodeterioração, e conseqüentemente, pequena durabilidade em condições de uso que são favoráveis à ação de organismos xilófagos (CLAUSEN, 2010). Por exemplo, dentre seis espécies submetidas à deterioração pelo fungo de podridão parda *Gloeophyllum trabeum*, a madeira de cedro (*Cedrela fissilis*) foi caracterizada como de elevada durabilidade natural, dada a baixa perda de massa apresentada (OLIVEIRA *et al.*, 2005).

O cerne é mais durável porque contém fenóis, terpenos, alcalóides e outras substâncias tóxicas aos organismos xilófagos. Uma vez que estas não ocorrem no alburno, o tecido morto de alburno (não o de árvores vivas) de todas as espécies é extremamente susceptível à decomposição biológica. Além disso, no alburno encontram-se açúcares, amido, aminoácidos e proteínas nas células de parênquima, que são ricas fontes de alimento aos organismos xilófagos (KIRK; COWLING, 1984).

A resistência à deterioração por fungos, por exemplo, varia entre espécies, mas não existe madeira imune caso esteja exposta às condições favoráveis de ataque. As diferenças de resistência ocorrem principalmente por causa de variações no conteúdo de extrativos tóxicos. Elevados teores de extrativos, como os do cerne, adicionam maior resistência, enquanto o alburno é mais susceptível porque possui menor teor, além de maior umidade e maior teor de substâncias nutritivas (como o amido) nas células vivas de parênquima (TSOUMIS, 1991).

As diferenças de concentração e tipos de substâncias que compõem os extrativos respondem em grande parte pelas diferentes durabilidades naturais da madeira entre espécies. No entanto, ocorrem ainda diferenças entre árvores de uma mesma espécie, e mesmo de tecidos de uma mesma árvore. A durabilidade natural do cerne varia com a altura e a distância radial da medula, em que, quanto mais próxima da base e mais distante da medula, maior é a resistência ao ataque de organismos xilófagos (ALVES; MENDES, 2002).

O efeito da densidade na durabilidade natural é secundário. Madeiras mais densas não necessariamente serão mais resistentes do que as menos densas, principalmente porque a durabilidade está primariamente relacionada com a composição química. Contudo, se o teor de extrativos for similar e as condições de deterioração forem as mesmas, madeiras mais densas irão durar mais em serviço. Isto se deve a duas causas principais: as madeiras densas possuem mais massa para ser degradada, o que leva mais tempo e; possuem menos oxigênio em sua estrutura interna, por causa do menor volume de espaços vazios (TSOUMIS, 1991).

3.2 FUNGOS APODRECEDORES

Os fungos são seres vivos presentes em todas as regiões do planeta, que obtêm seu alimento secretando enzimas digestivas no substrato em que se desenvolvem. Essas enzimas catalisam a quebra de moléculas grandes em outras suficientemente menores para serem absorvidas pelas células fúngicas. Por esta razão, os fungos crescem dentro ou sobre seu alimento (RAVEN *et al.*, 2001).

Os fungos não têm tecidos especializados ou diferenciados, seu aparato vegetativo é constituído por uma série de filamentos entrelaçados, denominados

hifas, cujo conjunto forma o micélio. As hifas procedem da propagação vegetativa dos esporos, que são produzidos pelos corpos de frutificação. Os esporos podem ser transportados pelo vento, água, insetos, aves, e outros animais (BARREAL, 1998).

O modo de nutrição dos fungos, por absorção, é responsável tanto pelos aspectos positivos quanto negativos atribuídos a eles. Os fungos são extremamente benéficos na decomposição de matéria orgânica e ciclagem de nutrientes, além de serem utilizados pelo homem em muitos processos industriais. Por outro lado, são indesejáveis ao causarem grandes prejuízos econômicos à sociedade pela deterioração de alimentos, madeira e derivados, outros produtos industrializados e, mesmo, causar doenças ao homem e animais domésticos (RAVEN *et al.*, 2001).

Os fungos são potenciais degradadores da madeira porque conseguem decompor os constituintes da parede celular, e não somente as substâncias nutritivas das células de parênquima. A lignina é o componente estrutural que determina a capacidade da madeira ser mais susceptível à decomposição pelas enzimas fúngicas. Embora não se saiba a real relação entre os polissacarídeos da parede celular e lignina, esta previne o acesso das enzimas tanto às hemiceluloses quanto à celulose. Assim, a digestibilidade da madeira e de outros materiais lignocelulósicos depende largamente do teor de lignina (KIRK; COWLING, 1984).

Ao atacar a madeira, os fungos xilófagos introduzem suas hifas nas cavidades celulares ou a perfuram, alimentando-se de suas substâncias de reserva, presentes principalmente no parênquima radial, bem como dos componentes da parede celular, operação que realizam mediante a ação de enzimas. Uma vez dentro da madeira, as hifas movimentam-se pelas pontuações e lumes, ou fazem novas perfurações na parede celular (BARREAL, 1998).

Dentre os fungos que atacam madeira, são distinguidos dois grupos principais. O primeiro, dos fungos emboloradores e manchadores, possui menor potencial degradador, e afetam as camadas superficiais da madeira, prejudicando principalmente o aspecto estético e tornam a madeira mais permeável. Já o segundo, dos fungos apodrecedores, degradam profundamente a estrutura celular da madeira, causando redução na resistência mecânica (KIRK; COWLING, 1984; TSOUMIS, 1991; BARREAL, 1998; CLAUSEN, 2010).

Os fungos apodrecedores consomem as paredes celulares da madeira pela secreção de enzimas, que possuem a capacidade de dissolver moléculas orgânicas, transformando-as em formas reduzidas e capazes de serem assimiladas. Por isto e por possuírem a maior distribuição geográfica dentre os organismos xilófagos, os fungos apodrecedores possuem o maior potencial degradador da madeira e derivados (TSOUMIS, 1991; BARREAL, 1998; RAVEN *et al.*, 2001).

A madeira apodrecida inicialmente sofre mudanças de cor, tornando-se mais escura, e em seguida ocorrem mudanças de textura e do meio iônico (pH), redução da resistência mecânica, perda de massa, aumento da permeabilidade e variação do grau de condutividade térmica e elétrica (BARREAL, 1998).

Dois grupos principais de fungos apodrecedores são reconhecidos: fungos de podridão parda e de podridão branca, e a terminologia está relacionada com a aparência da madeira degradada. Os fungos de podridão parda consomem principalmente carboidratos (celulose e hemiceluloses), mas a lignina é pouco afetada. Por isto, a madeira adquire coloração amarronzada e escura, pode apresentar rachaduras longitudinais e transversais (semelhantes a carvão), contrair demasiadamente, exibir colapso ou ser facilmente desagregada e reduzida a pó (TSOUMIS, 1991; BARREAL, 1998; CLAUSEN, 2010).

Com a ação de fungos de podridão branca, tanto celulose e hemiceluloses quanto lignina podem ser degradadas, contudo a desta última é maior em intensidade e rapidez. Desta forma, a madeira sofre descoloração e se parece mais clara do que o normal, não sofre rachaduras, e mesmo quando severamente atacada, mantém as suas dimensões externas, não contrai ou sofre colapso, e frequentemente adquire textura fibrosa ou esponjosa (TSOUMIS, 1991; BARREAL, 1998; CLAUSEN, 2010).

3.3 TÉRMITAS OU CUPINS

Os insetos xilófagos são representados principalmente pelas ordens Isoptera, Coleoptera, Hymenoptera e Lepidoptera. Dentre estas, a primeira, composta pelos térmitas ou cupins, é a que representa o maior risco à utilização da madeira e derivados (TSOUMIS, 1991; BARREAL, 1998; CLAUSEN, 2010).

A ordem Isoptera reúne os insetos sociais conhecidos vulgarmente por térmitas, cupins, siriris ou aleluias, que vivem em colônias chamadas de termiteiros ou cupinzeiros, e têm aparelho bucal mastigador bem desenvolvido, principalmente na casta dos soldados (GALLO *et al.*, 2002).

Entre os térmitas são distinguidos três tipos de indivíduos: a) o casal real, fértil, inicialmente alado, tornando-se áptero na ocasião da nidificação, responsável pela reprodução dentro do próprio cupinzeiro, e possui a capacidade de fecundar-se repetidas vezes; b) os indivíduos sexuais funcionais, que são férteis e ápteros, mas adquirem asas no período anterior ao voo nupcial, e são responsáveis por formar novas colônias e; c) os indivíduos ápteros, estéreis, presentes em maior número do que os demais grupos, responsáveis pela manutenção do cupinzeiro, e dividem-se ainda em duas outras castas, soldados e operárias (BARREAL, 1998; GALLO *et al.*, 2002). Além dos grupos descritos, ainda existem no cupinzeiro um grande número de indivíduos imaturos em vários estágios diferentes de desenvolvimento (TSOUMIS, 1991).

Os térmitas xilófagos se alimentam da celulose da madeira mediante um processo de simbiose, em que colaboram protozoários estomacais, fungos e bactérias intestinais, conforme a espécie. O primeiro grupo desagrega mecanicamente a madeira, enquanto os últimos a dissociam quimicamente, proporcionando substâncias assimiláveis ao inseto. Contudo, a lignina não é digerida, sendo excretada no processo de digestão (TSOUMIS, 1991; BARREAL, 1998).

Do ponto de vista dos métodos de ataque à madeira, os térmitas são classificados em dois grupos principais: térmitas subterrâneos, de solo ou de madeira úmida, e térmitas de madeira seca ou não subterrâneos (TSOUMIS, 1991; BARREAL, 1998; CLAUSEN, 2010).

Os térmitas subterrâneos desenvolvem suas colônias e ninhos no solo ou próximos dele. Constroem túneis na terra e ao redor de obstáculos, até alcançarem a madeira, que é utilizada para alimentação. A sobrevivência destes térmitas é dependente de umidade, a qual os mesmos devem estar sempre em contato, seja proveniente da madeira atacada ou do solo em que vivem. Neste tipo de térmitas, os

operários são responsáveis pela deterioração da madeira (TSOUMIS, 1991; CLAUSEN, 2010).

Por causa da dependência da umidade, os térmitas subterrâneos não se estabelecem em construções isoladas do contato com o solo, nem mesmo são transportados dentro de móveis, por exemplo. Atacam a madeira por acessos pelo solo, mantendo suas colônias em locais exteriores ao de ataque (CLAUSEN, 2010). A madeira atacada por térmitas subterrâneos é caracterizada por galerias internas, que geralmente acompanham o sentido da grã, e camadas externas sãs, sem evidência de ataques ou orifícios (CLAUSEN, 2010).

Os térmitas não subterrâneos, em especial os de madeira seca, não se multiplicam tão rapidamente quanto os subterrâneos, e possuem hábitos e colônias diferentes. Contudo, a capacidade dos térmitas de madeira seca de viver em ambientes com pouca umidade, sem a dependência de contato com o solo, os torna uma praga agressiva e de difícil controle nas regiões onde ocorrem (CLAUSEN, 2010).

Os térmitas de madeira seca constroem seus ninhos dentro da própria madeira que atacam, produzindo galerias praticamente imperceptíveis, e não fazem a sua dispersão pelo solo (TSOUMIS, 1991). O ataque deles não é rápido, ao contrário, ocorre de modo lento, gradual e quase imperceptível, formando túneis dentro da madeira infestada (CLAUSEN, 2010).

A dispersão dos térmitas de madeira seca ocorre frequentemente pela ação antrópica, ao mudar estruturas de madeira e mobília infestadas de uma região para outra, ao contrário dos térmitas subterrâneos, que possuem capacidade maior de colonização pela superfície do solo (CLAUSEN, 2010).

A presença do ataque pode ser notada em alguns casos, pela análise da madeira infestada e detecção de excreções granulares ejetadas pelos operários através de orifícios superficiais. Assim, quando a infestação é descoberta, após um longo período de ataque, o interior das peças danificadas encontra-se quase que completamente inutilizável, enquanto o exterior apresenta uma fina camada de madeira sã (TSOUMIS, 1991; CLAUSEN, 2010).

Algumas espécies de madeira são resistentes ao ataque de térmitas, tal como *Swietenia mahogany*, *Chlorophora excelsa*, *Tectona grandis*, *Lophira procera*, *Hymenaea courbaril*, *Taxodium distichum*, dentre outras (TSOUMIS, 1991).

3.4 DURABILIDADE NATURAL DA MADEIRA DE *Eucalyptus grandis*

3.4.1 Biodeterioração por fungos apodrecedores

A madeira de *Eucalyptus grandis* foi classificada pelo Instituto de Pesquisa Tecnológicas de São Paulo com moderada durabilidade natural ao ataque de fungos apodrecedores e a térmitas de madeira seca, e com baixa durabilidade natural aos fungos de podridão mole e térmitas de solo (*Nasutitermes* sp.). A madeira de cerne é difícil de tratar, porém o alburno é permeável (IPT, 2012).

Sete espécies de eucalipto foram avaliadas quanto à durabilidade natural à deterioração pelo fungo de podridão parda *Gloeophyllum trabeum*. Todas foram classificadas como “altamente resistentes”, conforme a ASTM D 2017, em que a perda de massa média do *Eucalyptus grandis* foi de apenas 0,50% (OLIVEIRA, 1998).

Comparações realizadas entre a durabilidade natural das espécies *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus cloeziana* mostraram que a última foi mais resistente à biodeterioração por fungos de podridão branca e parda (COSTA; COSTA, 2006; VIVIAN, 2011).

Com relação à biodeterioração pelos fungos de podridão branca *Schizophyllum commune* e *Trametes versicolor*, e pelo de podridão parda *Gloeophyllum trabeum*, a madeira de *Eucalyptus grandis* foi classificada como altamente resistente (COSTA; COSTA, 2006).

A madeira de *Eucalyptus grandis* aos 16 anos, tratada sob pressão em autoclave (processo Bethell-célula cheia) com arseniato de cobre cromatado (CCA), foi caracterizada com penetração vascular e retenção do preservante insatisfatória. Contudo o tratamento foi eficiente na redução da biodeterioração pelos fungos *Trametes versicolor* (podridão branca) e *Gloeophyllum trabeum* (podridão parda) em ensaio laboratorial. A perda de massa da madeira natural causada pelo primeiro

fungo foi de 58,20%, caracterizando a madeira como “não resistente”, enquanto a perda causada pelo segundo fungo foi de 33,45%, ou seja, “moderadamente resistente” (VIVIAN, 2011).

A durabilidade natural da madeira de *Eucalyptus grandis* foi avaliada em relação à deterioração pelos fungos *Trametes versicolor* (podridão branca) e *Gloeophyllum trabeum* (podridão parda). A madeira foi classificada de acordo com a ASTM D 2017 como “não resistente” ao primeiro fungo, e de “resistência moderada” ao segundo, em que as médias aproximadas de perda de massa foram 60 e 40%, respectivamente (MODES, 2010).

Em ensaio com o fungo de podridão branca *Pycnoporus sanguineus*, a madeira de *Eucalyptus grandis* foi classificada como de “resistência moderada”, conforme a ASTM D 2017, em que apresentou perda de massa média de 34,32% (CALONEGO, 2009).

3.4.2 Biodeterioração por térmitas xilófagos

Sete espécies de eucalipto foram avaliadas quanto à durabilidade natural ao ataque de térmitas de madeira seca *Cryptotermes brevis*, ao utilizar como critérios de avaliação o desgaste provocado (notas), a porcentagem de mortalidade dos térmitas e o número de orifícios nos corpos de prova. O maior desgaste médio foi do *Eucalyptus grandis* (nota 2,9), e também foi a espécie com o maior número de orifícios (15), idêntico à madeira de *Pinus elliottii* (controle). Contudo, a mortalidade dos térmitas (32,7%) foi alta no *Eucalyptus grandis*, indicando que apesar da baixa durabilidade natural, é possível que a espécie possua algum tipo de extrativo tóxico. Ressalta-se que a mortalidade não diferiu estatisticamente da observada na madeira controle (34,4%) e de outras cinco espécies de eucalipto (OLIVEIRA, 1998).

Foi analisada a resistência natural da madeira de *Eucalyptus grandis* em quatro idades (10, 14, 20 e 25 anos) ao ataque de térmitas de madeira seca *Cryptotermes brevis*. Verificou-se que a madeira aos 10 anos foi a menos resistente, com desgaste semelhante à madeira controle de *Pinus elliottii*. Não houve diferença significativa entre a resistência das demais idades, e a madeira da espécie foi

classificada como extremamente susceptível ao ataque de térmitas de madeira seca, revelando baixa durabilidade natural a este tipo de organismo (SILVA *et al.*, 2004).

A madeira das espécies *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus pilularis* e do híbrido *Eucalyptus saligna* x *Eucalyptus alba* foram submetidas ao ataque do térmita subterrâneo *Nasutitermes corniger*. Foi concluído que a perda de massa dos corpos de prova discriminou melhor os resultados do que a nota atribuída ao desgaste, e a madeira de *Eucalyptus grandis* apresentou a menor resistência, enquanto a do híbrido foi a mais resistente aos térmitas (FERREIRA *et al.*, 2004).

3.5 EFEITO DA MODIFICAÇÃO TÉRMICA NA RESISTÊNCIA À BIODETERIORAÇÃO POR ORGANISMOS XILÓFAGOS

Além dos tratamentos químicos protetores da madeira, existem outros, do tipo físico, em que os mais conhecidos são chamados de processos térmicos. Estes, causam pequena pirólise da madeira, o que aumenta a sua estabilidade dimensional e resistência aos fungos xilófagos, e mantém parte da resistência mecânica (BARREAL, 1998).

O processo de modificação térmica tem sido utilizado como substituto a tratamentos preservantes, em que o uso de determinados produtos químicos é proibido, por causa da aplicação final da madeira, como no caso de embalagens de alimentos e armazenamento de líquidos (BRITO *et al.*, 2006).

Quando a estabilização dimensional é transmitida à madeira por aquecimento, a madeira também adquire considerável resistência à biodeterioração (STAMM, 1964). Após a modificação térmica, a madeira apresenta uma quantidade significativamente menor de hemiceluloses. Como resultado, a quantidade de material susceptível ao ataque de fungos é reduzida, e esta é uma das explicações porque a madeira modificada termicamente torna-se mais resistente ao ataque destes tipos de organismos (FINNISH THERMOWOOD ASSOCIATION, 2003).

O aumento da resistência à biodeterioração conferido à madeira pelos processos de modificação térmica tem sido comumente explicado por quatro hipóteses: a redução da higroscopicidade, a geração de novos extrativos tóxicos

durante o aquecimento, a modificação dos polímeros da parede celular e a redução do teor de hemiceluloses (HAKKOU *et al.*, 2006; LEKOUNOUGOU *et al.*, 2009).

3.5.1 Fungos apodrecedores

Alguns autores comprovaram que a modificação dos polissacarídeos causam distúrbios nos sistemas enzimáticos fúngicos envolvidos na deterioração da madeira, em que esta é uma das principais razões para o aumento da resistência da madeira modificada termicamente (LEKOUNOUGOU *et al.*, 2009).

Tem sido geralmente aceito que os processos de modificação térmica aumentam a resistência da madeira à deterioração fúngica. Contudo, esta afirmação vem sendo questionada recentemente na literatura, e definitivamente necessita de mais investigação (HAKKOU *et al.*, 2006).

A modificação térmica aumenta a resistência à deterioração da madeira, principalmente a fungos apodrecedores, contudo o efeito não se estende para a utilização da madeira em contato com o solo, como em algumas estruturas, por exemplo. Pequenas melhorias são verificadas no ataque causado por coleópteros e mesmo ao intemperismo, porém, em alguns casos, a madeira modificada torna-se mais susceptível aos insetos do que a original. O processo não traz melhorias em relação ao ataque de térmitas (HILL, 2006; ESTEVES; PEREIRA, 2009).

A durabilidade da madeira de *Fagus sylvatica* à deterioração pelo fungo de podridão branca *Trametes versicolor* aumentou significativamente, por causa da modificação térmica a temperaturas superiores a 180°C, em que a 280°C a atividade fúngica foi completamente nula. A redução da higroscopicidade não foi o efeito responsável pelo aumento da resistência, nem mesmo os extrativos produzidos no processo de degradação térmica. Porém, os autores sugeriram que a redução do teor de hemiceluloses, aliada ao aumento proporcional e modificação da estrutura da lignina, podem ter sido os principais responsáveis pela inativação das enzimas fúngicas (HAKKOU *et al.*, 2006).

Ao analisarem-se as perdas de massa provocadas pelos fungos de podridão parda *Gloeophyllum trabeum* e *Postia placenta*, e o de podridão branca *Irpex*

lacteus, foi comprovado que a modificação térmica não aumentou a resistência à biodeterioração da madeira de *Pinus pinaster*. Ainda, os extrativos produzidos pela ação térmica não demonstraram ter qualquer efeito tóxico nos fungos avaliados (KAMDEM *et al.*, 2002).

Ao processar-se a madeira de *Pinus patula* a 240°C, foram utilizadas três durações diferentes, responsáveis pelas perdas de massa de 6,1, 10,4 e 14,0%, que foram diretamente proporcionais ao aumento da resistência às enzimas fúngicas. O aumento da resistência ao fungo de podridão parda *Postia placenta* foi atribuído ao aumento do teor de lignina e concomitante redução da holocelulose na parede celular. O teor de extrativos aumentou com a modificação térmica, porém, foi provado que os novos extrativos produzidos não foram os responsáveis pelo aumento da resistência (MOHAREB *et al.*, 2012).

Resultados satisfatórios foram alcançados na resistência à deterioração da madeira modificada termicamente de *Cunninghamia lanceolata* e *Populus tomentosa*, submetidas ao fungo de podridão parda *Gloeophyllum trabeum*. A 185°C e uma hora de duração do processo, a madeira da primeira espécie não sofreu perda de massa ao ataque fúngico. A resistência da segunda espécie aumentou gradativamente com o aumento da temperatura (de 170 a 210°C) e do tempo (de uma a cinco horas) do processo (CAO *et al.*, 2011).

Em outro caso, resultados pouco satisfatórios foram alcançados na modificação térmica da madeira das folhosas nativas *Sextonia rubra*, *Simarouba amara* e *Cariniana micranta*. Foram avaliadas quatro condições de processo, correspondentes a duas temperaturas (150 e 200°C) e tempos (uma e duas horas), em estufa elétrica com circulação forçada de ar, e os fungos *Gloeophyllum trabeum* (podridão parda) e *Trametes versicolor* (podridão branca). A espécie *Sextonia rubra* tornou-se mais susceptível à deterioração do fungo *Trametes versicolor* nos tratamentos a 150°C, em que se ressalta que a madeira original foi classificada como “muito resistente”. O efeito da modificação térmica não foi significativo para o fungo *Trametes versicolor*. Apenas a 200°C a madeira das espécies tornou-se mais resistente ao fungo *Gloeophyllum trabeum* (COSTA *et al.*, 2010).

A madeira de *Fagus sylvatica* modificada termicamente a 240°C por oito horas tornou-se mais resistente à deterioração causada pelo fungo de podridão

branca *Trametes versicolor*. A perda de massa da madeira original foi de 45%, enquanto da modificada foi 5%, em que esta foi classificada como “altamente resistente”. A redução dos polissacarídeos, que constituem fonte de alimentação para os fungos, e a modificação da estrutura química, acarretando em dificuldade de reconhecimento do substrato pelas enzimas fúngicas, foram os principais fatores responsáveis pelo aumento da resistência da madeira (LEKOUNOUGOU *et al.*, 2009).

A madeira de *Pinus pinaster* teve a resistência à deterioração pelo fungo de podridão parda *Postia placenta* aumentada, em tratamentos com temperaturas entre 230 e 260°C. Isto ocorreu por causa da destruição das hemiceluloses e a modificação da ligação entre os anéis aromáticos da lignina, em que a criação de novas ligações éter (C-O-C) ocasionaram um fenômeno de desnaturação que inibiu a ação das enzimas fúngicas na madeira modificada (WEILAND; GUYONNET, 2003).

3.5.2 Térmitas xilófagos

Os trabalhos sobre a resistência da madeira modificada termicamente à deterioração por térmitas, tanto subterrâneos quanto de madeira seca, têm sido realizados em escala inferior do que aqueles com fungos apodrecedores.

Foi avaliada a resistência à biodeterioração da madeira de *Cryptomeria japonica* vaporizada a altas temperaturas (105 a 150°C) pelo período de seis a 72 horas, que foi submetida ao fungo de podridão parda *Fomitopsis palustris* e ao térmita subterrâneo *Coptotermes formosanus*. A madeira vaporizada a 135°C adquiriu maior resistência à deterioração fúngica, em que melhores resultados foram obtidos à medida que o ciclo de vaporização aumentou. Ao contrário, a resistência da madeira ao ataque dos térmitas decresceu, expressa pela maior perda de massa (MOMOHARA *et al.*, 2003).

Resultados satisfatórios foram obtidos para a madeira modificada termicamente a 250°C de *Grevillea robusta* (folhosa). A madeira foi processada em cinco ciclos diferentes (1/2, uma, cinco, sete e 15 horas) e, em todos, a deterioração causada pelo fungo de podridão branca *Trametes versicolor* foi significativamente

reduzida, em que a partir de cinco horas de processo a ação do fungo foi completamente nula. A madeira modificada pelo período de sete horas também se apresentou completamente imune aos fungos *Postia placenta*, *Antrodia* sp. (ambos causadores de podridão parda) e *Pycnoporus sanguineus* (podridão branca). A mesma madeira também apresentou cerca de 0,5% de perda de massa ao ataque do térmita *Macrotermes natalensis*, enquanto as perdas da madeira original e controle (*Pinus sylvestris*) foram de 12,5 e 4%, respectivamente. Ainda, a taxa de mortalidade foi grande na madeira modificada, enquanto nos controles quase não ocorreu. Os autores concluíram que as modificações químicas, tal como a redução do teor de hemiceluloses, foram o principal motivo para o aumento da resistência à biodeterioração da madeira de *Grevillea robusta* (MBURU *et al.*, 2007).

3.5.3 Processos europeus

Os produtos Thermo-S (190°C) e Thermo-D (210°C), da madeira de *Pinus* sp., gerados pelo processo ThermoWood®, adquirem aumento significativo da resistência à deterioração pelos fungos de podridão parda *Coniophora puteana* e *Postia placenta*. A mesma espécie modificada a 230°C por quatro horas adquire imunidade completa a estes fungos. Não se recomenda, porém, a utilização da madeira modificada em contato direto com o solo, contudo, a mesma é resistente ao ataque dos besouros xilófagos *Anobium punctatum*, *Lyctus bruneus* e alguns cerambicídeos. Apesar dos bons resultados com esses organismos, a madeira do processo ThermoWood® não é resistente ao ataque de térmitas (FINNISH THERMOWOOD ASSOCIATION, 2003).

Experimentos conduzidos com as madeiras de *Picea abies* e *Pseudotsuga menziesii* modificadas pelo processo Plato® levaram à conclusão de que as mesmas foram resistentes ao ataque do besouro *Hylotrupes bajulus*, que é a pior praga dentre os insetos que infesta a madeira no oeste europeu. Apesar das modificações químicas ocorridas, decorrentes do processo, a madeira não é resistente ao ataque de térmitas, porque a deterioração destes insetos é mecânica e não química, como nos fungos (PLATOWOOD, 2011).

As coníferas *Pinus sylvestris*, *Pinus radiata*, *Picea abies* e *Pseudotsuga menziesii*, e a folhosa *Fagus sylvatica*, foram significativamente melhoradas em relação à resistência a fungos de podridão parda e branca após serem modificadas termicamente pelo processo Plato[®]. O grau de aumento da durabilidade está associado às condições de processamento, principalmente temperatura e duração do ciclo (TJEERDSMA *et al.*, 2000).

Vernois (2001) realizou uma ampla apresentação sobre o estado da arte do processo de modificação térmica na França, em que comentou sobre os processos Retification[®] e Perdure[®] (ou *Le Bois Perdure*). O autor não concluiu a respeito do aumento ou não da resistência à biodeterioração da madeira dos processos, mas afirmou que a mesma é dependente da espécie, umidade da madeira, taxa de aquecimento, atmosfera utilizada, tipo, duração, temperatura máxima e precisão do controle do processo.

A madeira das diferentes espécies modificadas pelo processo Retification[®] adquire aumento significativo da resistência à biodeterioração por fungos e coleópteros, contudo, o mesmo não ocorre para o ataque de térmitas xilófagos (RETIWOOD, 2011). A redução da higroscopicidade é uma das principais causas atribuídas ao aumento da resistência à deterioração fúngica da madeira modificada no processo Perdure[®] (PERDURE, 2011).

A madeira das coníferas *Picea abies* e *Pinus sylvestris* modificada pelo processo Menz OHT[®] foi avaliada quanto à biodeterioração pelo fungo de podridão parda *Coniophora puteana*. Foram utilizadas três temperaturas (180, 200 e 220°C), uma mesma duração de ciclo (quatro horas e meia) e óleo de linhaça como meio de aquecimento. A resistência da madeira das espécies foi significativamente aumentada em relação à original com o aumento da temperatura, em que para *Picea abies* modificada a 220°C, por exemplo, a ação do fungo foi completamente nula (RAPP; SAILER, 2001).

A resistência da madeira modificada de *Populus tremula* pelo processo Menz OHT[®] foi aumentada significativamente. Foram utilizadas seis condições de processo, resultantes de diferentes combinações de temperatura (190, 205 e 220°C) e tempos de duração (quatro horas e meia e seis horas), e óleo de linhaça como meio de aquecimento. A deterioração pelo fungo *Trametes versicolor* (podridão

branca) foi reduzida em até 71%, em relação à madeira original, e da mesma forma, em até 77% para o fungo *Coniophora puteana* (podridão parda). O aumento da temperatura foi significativo no aumento da resistência, porém o efeito da duração foi nulo (BAZYAR, 2012).

Foi avaliada a resistência da madeira de *Pinus radiata* à deterioração pelo fungo de podridão parda *Oilgoporus placenta*. A madeira foi modificada em óleo de linhaça pelo processo Menz OHT® em nove condições de processo, correspondentes a diferentes temperaturas (160, 180 e 210°C) e tempos de duração (uma, três e seis horas). A resistência da madeira foi significativamente melhorada a 180 e 210°C, em que a redução do teor de hemiceluloses foi o principal responsável nos resultados (DUBEY *et al.*, 2012).

3.5.4 Madeira de *Eucalyptus grandis* modificada termicamente

A resistência à biodeterioração da madeira modificada termicamente por organismos xilófagos tem sido pouco estudada no Brasil, encontrando-se poucos trabalhos na literatura a respeito do tema.

Não houve efeito da modificação térmica a 160°C na resistência da madeira de *Eucalyptus grandis* à deterioração pelos fungos *Trametes versicolor* (podridão branca) e *Gloeophyllum trabeum* (podridão parda). A madeira modificada manteve a mesma classificação de resistência que a original, conforme a ASTM D 2017, ou seja, “não resistente” ao primeiro fungo e “moderadamente resistente” ao segundo (MODES, 2010).

Em outro estudo, foi provado que a resistência à biodeterioração da madeira de *Eucalyptus grandis* foi melhorada significativamente nos tratamentos a 200 e 220°C, quando submetida ao fungo de podridão branca *Pycnoporus sanguineus*, em que foi classificada como “resistente”. Os tratamentos a 140, 160 e 180°C não diferiram estatisticamente da madeira original, com perdas de massa médias de 33,19, 32,57 e 28,95%, respectivamente, classificada como “resistência moderada” (CALONEGO, 2009).

Estudou-se o efeito da modificação térmica da madeira de *Eucalyptus grandis* a 120, 140, 160, 180 e 200°C na resistência à deterioração por térmitas de madeira seca da espécie *Cryptotermes brevis*. Foi concluído que o processo não foi eficiente para o aumento da resistência à deterioração, porque as notas atribuídas ao desgaste da madeira modificada não diferiram estatisticamente da original. Contudo, a taxa de mortalidade dos térmitas foi maior na modificada do que na original (PESSOA, 2002).

4 MATERIAL E MÉTODOS

Todos os ensaios foram realizados no Laboratório de Biodeterioração da Madeira do Departamento de Ciências Florestais e da Madeira da Universidade Federal do Espírito Santo (LBM/DCFM/UFES), em que se utilizou madeira proveniente da posição “B” para a resistência à deterioração por térmitas, e da posição “C” (Capítulo 1) para os fungos.

Além da madeira original de *Eucalyptus grandis*, utilizou-se como controle a madeira de *Pinus* sp. (adquirida no comércio local) em todos os ensaios, por ser reconhecidamente uma espécie de baixa resistência à biodeterioração, totalizando cinco tratamentos neste capítulo.

4.1 RESISTÊNCIA À DETERIORAÇÃO POR FUNGOS APODRECEDORES

A resistência da madeira à deterioração por fungos foi avaliada com base em adaptações da ASTM D 2017 (2005) e ASTM D 1413 (2007), em que foram utilizados dois fungos apodrecedores indicados para testes com madeira de folhosas: *Gloeophyllum trabeum* (Pers. ex. Fr.) e *Postia placenta* (Fr.) M. Larsen et Lombard, ambos de podridão parda. Todo o manuseio dos fungos foi realizado sob condições assépticas.

Para a realização do ensaio foram utilizados 10 corpos de prova por tratamento para cada fungo, nas dimensões de 25 x 25 x 9 mm (radial, tangencial e longitudinal). Os mesmos foram previamente secos em estufa ($103 \pm 2^\circ\text{C}$), até atingirem massa constante, e pesados em balança analítica (0,0001 g) para a determinação da massa anidra inicial.

O ensaio foi montado em frascos de vidro com tampa metálica rosqueável, de 600 mL. O solo utilizado como substrato para os meios de cultura (frascos) foi coletado do horizonte B exposto em encosta, na região próxima ao DCFM/UFES, em Jerônimo Monteiro – ES, e preparado conforme a ASTM D 1413 (2007). As análises físicas e químicas do solo foram realizadas no Laboratório de Recursos Hídricos do DCFM/UFES. Cada frasco foi preenchido com 300 g de solo de pH 7,2 e capacidade

de retenção de água de 28%, em que as características do solo encontraram-se dentro do recomendado pela ASTM D 2017 (2005). O solo foi umedecido com 60 mL de água destilada e foram adicionadas duas placas alimentadoras de madeira de *Pinus* sp. por frasco, com dimensões de 3 x 29 x 35 (longitudinal) mm, e em seguida os frascos foram esterilizados em autoclave a $121 \pm 2^\circ\text{C}$ por 30 minutos.

Depois do resfriamento, as placas alimentadoras receberam um inóculo de aproximadamente 1 cm^2 , oriundo de uma cultura pura do respectivo fungo. Na FIGURA 5.1 encontram-se exemplificados cinco frascos preparados, após a inoculação dos fungos.



FIGURA 5.1 - ASPECTO DOS FRASCOS PREPARADOS ANTES DO INÍCIO DO ENSAIO

Os frascos com os inóculos dos fungos foram condicionados em sala climatizada ($27 \pm 2^\circ\text{C}$ e $70 \pm 4\%$ de umidade relativa), no escuro, por 21 dias, período suficiente para que os mesmos colonizassem completamente as placas alimentadoras. Decorrido este período, foi adicionado aos frascos um corpo de prova por placa alimentadora, que permaneceram nesta condição por 12 semanas, conforme sugerido pela ASTM D 1413 (2007).

Na FIGURA 5.2 encontra-se exemplificado o aspecto dos frascos após o período de 12 semanas de ensaio, neste caso, com o fungo de podridão parda *Postia placenta*.



FIGURA 5.2 - ASPECTO DOS FRASCOS INOCULADOS COM *Postia placenta* AO TÉRMINO DE ENSAIO

Finalizado o ensaio, os corpos de prova foram removidos dos frascos e cuidadosamente lavados em água corrente com o auxílio de uma escova macia, com o objetivo de se remover o micélio do fungo e porções de solo aderidas aos mesmos. Em seguida, os mesmos foram secos em estufa ($103 \pm 2^\circ\text{C}$), até atingirem massa constante, e pesados em balança analítica (0,0001 g) para a determinação da massa anidra final.

A resistência à deterioração pelos fungos xilófagos de cada corpo de prova foi avaliada em termos de perda de massa, de acordo com a EQUAÇÃO 5.1.

$$PM = \frac{(MA_i - MA_f)}{MA_i} \times 100 \quad (5.1)$$

Em que:

PM: perda de massa (%);

MA_i: massa anidra inicial (g);

MA_f: massa anidra final (g).

A perda de massa foi qualitativamente categorizada de acordo com os critérios apresentados no QUADRO 5.1.

CLASSE DE RESISTÊNCIA	PERDA DE MASSA MÉDIA (%)
Muito resistente	0-10
Resistente	11-24
Resistência moderada	25-44
Pouco resistente ou não resistente	≥45

QUADRO 5.1 - CLASSES DE RESISTÊNCIA DA MADEIRA DEGRADADA POR FUNGOS APODRECEDORES

FONTE: ASTM D 2017 (2005)

4.2 RESISTÊNCIA À DETERIORAÇÃO POR TÉRMITAS SUBTERRÂNEOS

Este ensaio foi realizado de acordo com a ASTM D 3345 (2008), em que foram utilizados 10 corpos de prova por tratamento, nas dimensões de 0,64 (tangencial) x 2,54 x 2,54 mm. Os corpos de prova foram secos em estufa a $103 \pm 2^\circ\text{C}$ até obterem massa constante, ocasião em que tiveram a massa anidra inicial determinada em balança analítica (0,0001 g de precisão), e armazenados a temperatura ambiente.

Os térmitas subterrâneos utilizados, do gênero *Nasutitermes* sp. (Isoptera: Termitidae), foram coletados de uma colônia que estava fixada à uma árvore de *Leucaena leucocephalla* (Lam. de Wit.), localizada às margens da Rodovia Estadual ES-482, em frente ao Hospital Veterinário da UFES, no município de Alegre – ES.

Após coletada, a colônia foi levada ao laboratório, e depositada em uma caixa de 500 litros de capacidade, contendo areia umedecida a uma altura aproximada de 15 cm do fundo, recoberta com papelão de embalagem também umedecido. A caixa foi apoiada sobre quatro tijolos, imersos em recipientes com água, para evitar a fuga dos térmitas. A colônia foi acomodada no centro da caixa sobre uma bandeja plástica de porta-tubetes, apoiada sobre dois tijolos, evitando-se o contato direto com a areia e obrigando os térmitas a saírem da colônia e forragearem o papelão em contato com a areia.

Para a realização do ensaio, foi utilizada areia branca, lavada, previamente esterilizada em estufa a $130 \pm 2^\circ\text{C}$ por 24 horas, e frascos de vidro (600 mL) com

tampa plástica rosqueável, que foram lavados com água destilada e esterilizados nas mesmas condições. Em seguida, foi realizado o teste de capacidade de retenção de água da areia, conforme a ASTM D 3345 (2008). Os frascos foram preparados com a adição de 200 g de areia estéril, 34 mL de água destilada, um corpo de prova enterrado até a metade do comprimento, encostado em uma das paredes do frasco e $1 \pm 0,05$ g de térmitas subterrâneos (média de 309 térmitas: 72% de operários e 28% de soldados).

Depois de preparados, os frascos foram acondicionados em sala climatizada ($27 \pm 2^\circ\text{C}$ e $70 \pm 4\%$ de umidade relativa), no escuro, por 28 dias. Decorrido o período do ensaio, todos os corpos de prova foram removidos dos frascos e cuidadosamente lavados em água corrente com o auxílio de uma escova macia, e tiveram a massa anidra final determinada conforme o procedimento inicial.

A resistência à deterioração pelos térmitas subterrâneos foi avaliada quantitativamente em termos de perda de massa dos corpos de prova, conforme a EQUAÇÃO 5.1, e mortalidade das térmitas, conforme QUADRO 5.2. A avaliação qualitativa foi realizada valendo-se da análise visual do ataque, também de acordo com o QUADRO 5.2.

MORTALIDADE (%)	CLASSIFICAÇÃO	ASPECTO DO CORPO DE PROVA	NOTA
0-33	Leve	Sadio ou com deterioração leve e superficial	10
34-66	Moderada	Deterioração leve	9
67-99	Alta	Deterioração média, ocorrendo penetração	7
100	Total	Deterioração elevada	4
-	-	Ruptura dos corpos de prova	0

QUADRO 5.2 - AVALIAÇÃO QUALITATIVA DA DETERIORAÇÃO DA MADEIRA CAUSADA POR TÉRMITAS SUBTERRÂNEOS

FONTE: ASTM D 3345 (2008)

4.3 RESISTÊNCIA À DETERIORAÇÃO POR TÉRMITAS DE MADEIRA SECA

Este ensaio foi realizado de acordo com o método “Ensaio acelerado de laboratório da resistência natural ou de madeira preservada ao ataque de térmitas

do gênero *Cryptotermes* (fam. Kalotermitidae)” proposto pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo (IPT, 1980).

Para a realização do ensaio, foram confeccionados 10 corpos de prova livres de defeitos por tratamento, com dimensões de 6 x 23 x 70 mm (tangencial, radial e longitudinal).

Os corpos de prova foram secos em estufa a $103 \pm 2^\circ\text{C}$ até atingirem massa constante, ocasião em que tiveram as massas anidras iniciais determinadas em balança analítica (0,0001 g de precisão). Em seguida, os corpos de prova foram montados lateralmente aos pares, formando cinco conjuntos por tratamento, e receberam uma manga de vidro de 35 mm de diâmetro e 80 mm de altura, que foi fixada com parafina derretida. Dentro da manga de vidro foram introduzidos 40 térmitas, sendo 39 operários e um soldado. Os térmitas do gênero *Cryptotermes* sp. foram coletados alguns dias antes da montagem do ensaio, de móveis internos infestados, para que não fossem utilizados insetos com pouco vigor.

Ao fim da montagem, os pares de corpos de prova foram colocados em placas de Petri e acondicionados em sala climatizada ($27 \pm 2^\circ\text{C}$ e $70 \pm 4\%$ de umidade relativa), no escuro, onde permaneceram durante os 45 dias de ensaio. Na FIGURA 5.3 encontram-se quatro pares de corpos de prova montados, representando alguns dos tratamentos.

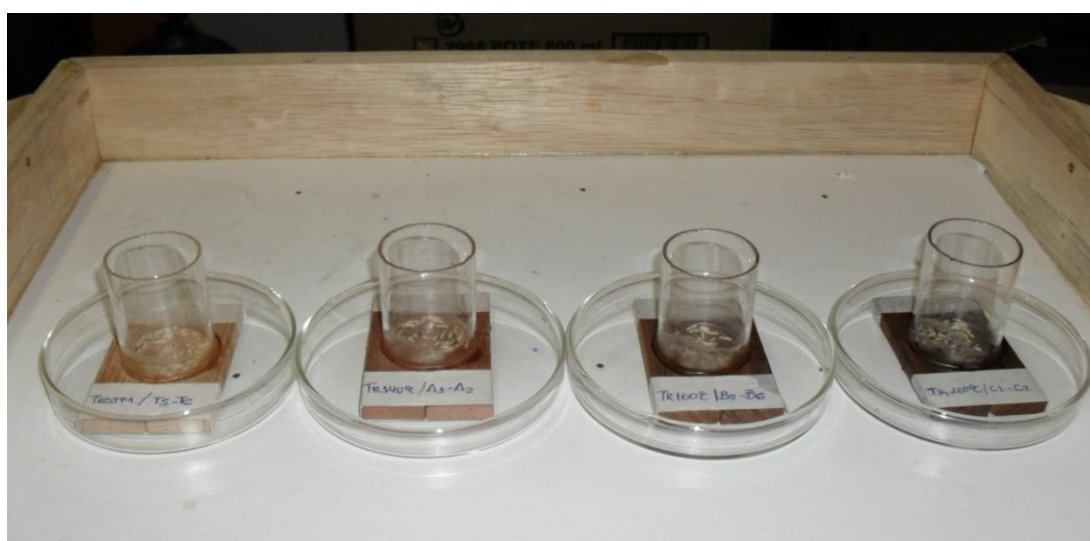


FIGURA 5.3 - CORPOS DE PROVA DO ENSAIO DE RESISTÊNCIA AO ATAQUE DE TÉRMITA DE MADEIRA SECA

Ao fim do ensaio, os corpos de prova foram avaliados quanto à mortalidade dos térmitas, número de orifícios, perda de massa e desgaste, este último conforme o QUADRO 5.3. Depois dessas avaliações os corpos de prova foram secos em estufa e tiveram as massas anidras finais determinadas, conforme procedimento inicial. A perda de massa foi calculada conforme a EQUAÇÃO 5.1.

DESGASTE	NOTA
Nenhum	0
Superficial	1
Moderado	2
Acentuado	3
Profundo (semelhante à madeira de <i>Pinus</i> sp.)	4

QUADRO 5.3 - AVALIAÇÃO QUALITATIVA DA DETERIORAÇÃO DA MADEIRA CAUSADA POR TÉRMITAS DE MADEIRA SECA

4.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA

4.4.1 Resistência à deterioração por fungos apodrecedores

Esta análise foi realizada em delineamento inteiramente casualizado com arranjo em fatorial, e o nível de significância adotado foi de até 5%. Os fatores analisados foram tratamento (cinco níveis) e fungo (dois níveis), com 10 repetições, resultando em um fatorial 5 x 2.

O efeito dos fatores, bem como a interação entre eles, foi verificado pela aplicação da análise de variância (ANOVA), e nos casos em que foi confirmada a rejeição da hipótese nula (valor $P < 0,05$), aplicou-se o teste de Tukey para a diferenciação das médias.

4.4.2 Resistência à deterioração por térmitas xilófagos

A análise estatística de ambas as classes de térmitas foi realizada da mesma maneira, pela perda de massa e das notas que foram utilizadas para avaliação do desgaste.

4.4.2.1 Perda de massa

A análise estatística foi realizada em delineamento inteiramente casualizado, e o nível de significância adotado foi de até 5% de probabilidade para todos os testes. O efeito dos tratamentos foi verificado pela aplicação da análise de variância (ANOVA) e, para a sua validação, aplicou-se o teste de Bartlett, que verifica uma das premissas básicas para a realização da ANOVA, que é a homogeneidade das variâncias entre os tratamentos (RIBEIRO JUNIOR, 2001). As seguintes hipóteses são analisadas neste teste:

$$H_0: \sigma^2_{\text{Testemunha}} = \sigma^2_{140^\circ\text{C}} = \sigma^2_{160^\circ\text{C}} = \sigma^2_{180^\circ\text{C}}.$$

H_1 : pelo menos uma das variâncias não é estatisticamente igual.

Nos casos em que se verificou a homogeneidade das variâncias, aplicou-se a ANOVA, em que foram testadas as seguintes hipóteses:

$$H_0: \mu_{\text{Testemunha}} = \mu_{140^\circ\text{C}} = \mu_{160^\circ\text{C}} = \mu_{180^\circ\text{C}}.$$

H_1 : pelo menos uma das médias não é estatisticamente igual.

Confirmada a rejeição da hipótese nula, ou seja, quando pelo menos uma das médias não foi estatisticamente igual (valor $P < 0,05$), aplicou-se o teste de Tukey para a diferenciação das médias.

Nos casos em que pelo menos uma das variâncias não foi estatisticamente igual, aplicou-se o teste H de Kruskal-Wallis, que fornece um método não paramétrico para a ANOVA, para classificação de um critério ou experimentos com um fator, podendo-se fazer generalizações (SPIEGEL, 1994). O teste H verifica as seguintes hipóteses:

$$H_0: \text{mediana}_{\text{Testemunha}} = \text{mediana}_{140^\circ\text{C}} = \text{mediana}_{160^\circ\text{C}} = \text{mediana}_{180^\circ\text{C}}.$$

H_1 : pelo menos uma das medianas não é estatisticamente igual.

Neste teste, os dados originais de todos os tratamentos são ordenados crescentemente e recebem escores, fornecendo um escore médio por tratamento no

lugar da média. Nos casos em que pelo menos uma das medianas não foi estatisticamente igual, (valor $P < 0,05$), utilizou-se o gráfico de caixas (*Box-and-Whisker Plot*) para identificar quais medianas diferiram entre si.

4.4.2.2 Notas

Como as notas constituem dados discretos, a análise foi realizada pelo teste H de Kruskal-Wallis, conforme descrito no item anterior.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 DETERIORAÇÃO POR FUNGOS APODRECEDORES

Na TABELA 5.1 encontram-se as médias de perda de massa por tratamento e fungo apodrecedor, e as letras entre parênteses representam as classes de resistência de acordo com a ASTM D 2017 (2005).

TABELA 5.1 - RESULTADOS DAS PERDAS DE MASSA POR TRATAMENTO DE ACORDO COM O FUNGO APODRECEDOR AVALIADO

TRATAMENTOS	PERDA DE MASSA (%)	
	<i>Gloeophyllum trabeum</i>	<i>Postia placenta</i>
Testemunha	25 bB (M) (21%)	32 bA (M) (24%)
140°C	32 cB (M) (33%)	47 aA (PR) (20%)
160°C	30 bB (M) (17%)	37 bA (M) (21%)
180°C	20 dA (R) (75%)	24 cA (R) (57%)
<i>Pinus</i> sp.	56 aA (PR) (12%)	54 aA (PR) (10%)
Média geral	33 B (48%)	39 A (36%)
Teste F - tratamento (A)	38,46**	
Teste F - fungo (B)	12,49**	
Teste F - interação A x B	2,34 ^{ns}	

MR: muito resistente. R: resistente. M: resistência moderada. PR: pouco resistente. Números entre parênteses referem-se ao coeficiente de variação. **significativo em nível de 1%. ns: não significativo em nível de 5%. Médias seguidas por pelo menos uma mesma letra minúscula nas colunas e uma mesma letra maiúscula nas linhas, não diferem entre si de acordo com o teste de Tukey (5% de probabilidade).

Os resultados do teste F apresentados na TABELA 5.1 indicaram que os efeitos dos tratamentos e dos fungos, separadamente, foram significativos com 99% de confiança, contudo, o mesmo não foi verificado para a interação entre os fatores.

A madeira original de *Eucalyptus grandis* recebeu a classificação “moderada” quanto à resistência a deterioração pelos fungos *Gloeophyllum trabeum* e *Postia placenta*. Apesar classificação qualitativa ter sido a mesma, as médias de perda de massa entre os fungos diferiram estatisticamente, em que maior degradação foi causada por *Postia placenta*.

A classificação da resistência à deterioração da madeira original de *Eucalyptus grandis* foi a mesma daquela do IPT (2012), ou seja, “moderada”, embora a referência não descreva exatamente a espécie de fungo avaliada. Outra espécie de eucalipto, o *Corymbia maculata*, teve maior durabilidade, em que foi classificado como “resistente” à deterioração por *Postia placenta*, com perda de massa média de 11% (PAES, 2002). *Tectona grandis*, que também é uma espécie exótica utilizada em reflorestamentos, possui maior durabilidade natural, porque foi classificada como “muito resistente”, enquanto *Azadirachta indica*, espécie exótica, obteve durabilidade natural semelhante ao *Eucalyptus grandis*, com perda de massa média de 27,15%, o que também a classifica como “moderada” resistência (PAES *et al.*, 2007).

Para deterioração causada por *Gloeophyllum trabeum*, a madeira de *Eucalyptus grandis* foi classificada por alguns autores como “muito resistente” (OLIVEIRA, 1998; COSTA; COSTA, 2006), resistência “moderada” (VIVIAN, 2011) e “pouco resistente” (MODES, 2010), com perdas de massa médias de 0,5, 33,45 e 60%, respectivamente para os três últimos autores.

Conforme discutido anteriormente, mesmo utilizando-se as mesmas espécies madeireira e fúngica, diferentes perdas de massa e classificações qualitativas foram observadas na literatura, em que os resultados do presente trabalho foram semelhantes aos de Vivian (2011). Hill (2006) afirma, porém, que com relação à deterioração por fungos apodrecedores, deve-se levar em consideração que ao pesquisarem-se sistemas naturais de interação entre materiais biológicos (fungo e madeira), sempre ocorrerá variabilidade nos resultados e, até mesmo, resultados contraditórios, inesperados e inexplicáveis.

A madeira original de *Eucalyptus grandis* foi mais resistente à deterioração por fungos de podridão parda do que a de *Pinus* sp. Estes fungos não conseguem digerir lignina, mas sim, os carboidratos da parede celular (TSOUMIS, 1991; BARREAL, 1998; CLAUSEN, 2010), e como as coníferas possuem mais lignina do que as folhosas (SIAU, 1995), era de se esperar que a madeira de *Pinus* sp. perdesse menos massa em resposta à ação desses fungos do que a de *Eucalyptus grandis*, o que não ocorreu. Acredita-se, então, que a madeira desta espécie possua

substâncias tóxicas aos fungos de podridão parda, e as mesmas não estejam presentes na de *Pinus* sp., tornando-a mais susceptível.

Analisando-se a média geral de perda de massa, *Postia placenta* causou maior deterioração do que *Gloeophyllum trabeum*, porém este padrão não foi o mesmo para todos os tratamentos. Para Testemunha, 140 e 160°C, *Postia placenta* causou mais perda de massa, enquanto para 180°C e *Pinus* sp. não houve diferença significativa entre as médias dos fungos de podridão parda.

Para ambos os fungos, a maior resistência à deterioração foi do tratamento 180°C, no qual a madeira modificada termicamente teve a durabilidade aumentada em relação à madeira original, comprovando a eficiência do processo VAP HolzSysteme®. Ainda, este tratamento foi o único classificado qualitativamente como “resistente”, em que a perda de massa média encontra-se entre 11 e 24%. Estes resultados estão de acordo com outros autores que analisaram a madeira de *Eucalyptus grandis*, em que efeitos significativos no aumento da resistência à deterioração fúngica somente foram atingidos a 200°C (CALONEGO, 2009), enquanto em outra situação, o efeito da modificação térmica a 160°C foi nulo (MODES, 2010).

Analisando-se outros estudos de modificação térmica, que avaliaram espécies madeireiras diferentes, resultados semelhantes foram obtidos a 180°C (HAKKOU *et al.*, 2006), 185°C (CAO *et al.*, 2011), 200°C (COSTA *et al.*, 2010), 230°C (WEILAND; GUYONNET, 2003), 240°C (LEKOUNOUGOU *et al.*, 2009; MOHAREB *et al.*, 2012) e 250°C (MBURU *et al.*, 2007).

Todos os processos europeus de modificação térmica asseguram que a madeira torna-se mais resistente à biodeterioração, e o fator decisivo parece ser a temperatura, da mesma forma que no processo VAP HolzSysteme®. Os produtos Thermo-S e Thermo-D de *Pinus* sp. são mais resistentes à deterioração fúngica do que a madeira original, e são modificados a 190 e 230°C, respectivamente (FINNISH THERMOWOOD ASSOCIATION, 2003). O processo Retification® opera com temperaturas de 210 a 240°C (VERNOIS, 2001; RETIWOOD, 2011), enquanto na etapa de modificação propriamente dita do Perdure® a temperatura utilizada é de 230°C (VERNOIS, 2001; PERDURE, 2011).

Esta constatação torna-se mais evidente nas pesquisas realizadas com o processo Menz OHT®. A resistência à deterioração fúngica foi avaliada utilizando-se as temperaturas de 180, 200 e 220°C para *Pinus sylvestris* e *Picea abies* (RAPP; SAILER, 2001) e de 190, 205 e 220°C para *Populus tremula* (BAZYAR, 2012), e os resultados indicaram que houve aumento na resistência em ambos os casos, para todos os tratamentos. Em outra pesquisa, as temperaturas utilizadas foram de 160, 180 e 210°C, e o efeito da modificação térmica no aumento da resistência à deterioração fúngica da madeira de *Pinus radiata* somente não foi alcançado a 160°C (DUBEY *et al.*, 2012).

Para ambos os fungos, a menor resistência à deterioração foi do tratamento 140°C, no qual a madeira modificada termicamente teve a durabilidade reduzida em relação à madeira original. Para *Gloeophyllum trabeum*, no entanto, a classificação qualitativa do 140°C foi a mesma dos tratamentos Testemunha e 160°C, ou seja, “moderada”, em que a média de perda de massa é enquadrada na amplitude de 25 a 44%. A madeira do tratamento 140°C foi mais resistente do que a de *Pinus* sp. Já para *Postia placenta*, as médias de perda de massa destes dois tratamentos não diferiram significativamente e receberam a pior classificação qualitativa possível, a saber, “pouco resistente”, enquadrando-se nos casos em que as médias são maiores ou iguais a 45%. O comportamento dos tratamentos à deterioração pelos fungos pode ser observado na FIGURA 5.4.

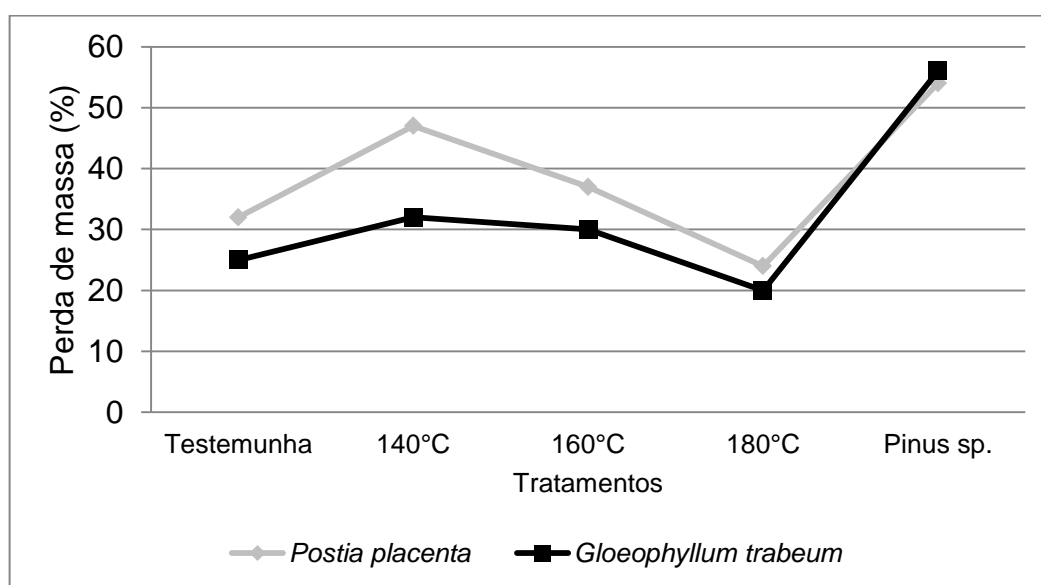


FIGURA 5.4 - COMPORTAMENTO DA PERDA DE MASSA POR TRATAMENTO DE ACORDO COM O FUNGO APODRECEDOR

Com base na FIGURA 5.4 nota-se mais facilmente o que foi discutido antes, que *Gloeophyllum trabeum* foi o fungo que causou menos perda de massa, embora o comportamento da deterioração não tenha diferido estatisticamente entre os fungos para a madeira modificada a 180°C e a de *Pinus* sp. Na FIGURA 5.5 encontram-se as linhas de tendência da química da madeira com a perda de massa média. Esta, neste caso, foi calculada com base nas perdas de massa causadas pelos dois fungos, e a madeira de *Pinus* sp. foi excluída da análise.

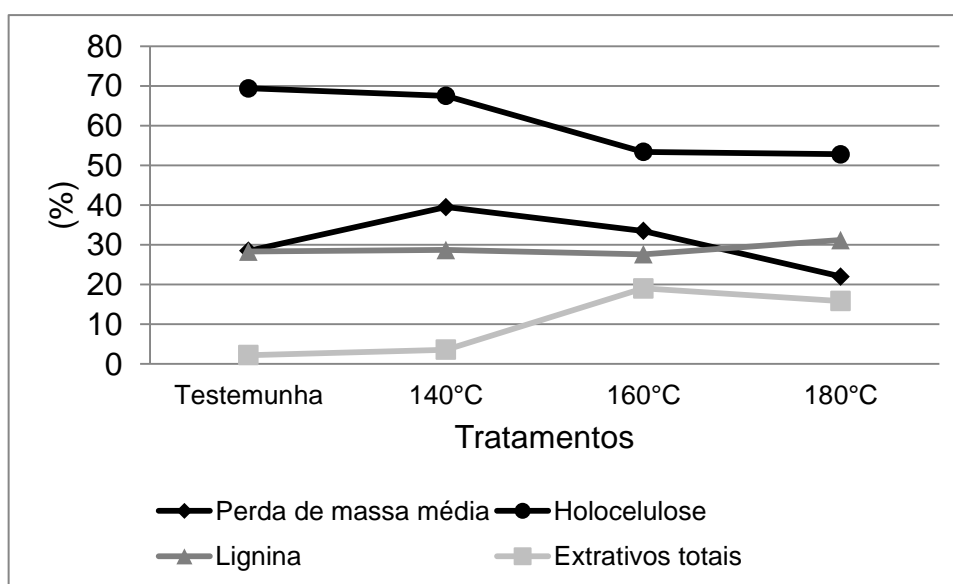


FIGURA 5.5 - COMPORTAMENTO DA PERDA DE MASSA MÉDIA CAUSADA PELA DETERIORAÇÃO FÚNGICA COM A QUÍMICA DA MADEIRA

Analisando-se a FIGURA 5.5, foi possível depreender que o aumento da resistência à deterioração fúngica alcançado pelo tratamento 180°C ocorreu por causa da ação sinérgica das modificações químicas ocorridas na madeira, causado pela redução do teor de holocelulose, aumento da fração dos extrativos e, também, aumento aparente do teor de lignina na parede celular.

Os maiores valores de coeficiente de variação foram obtidos no tratamento 180°C, com 75 e 57%, respectivamente para *Gloeophyllum trabeum* e *Postia placenta*. Isto indicou um padrão heterogêneo de deterioração, resultando em corpos de prova com perda de massa próxima a zero, que pode ser reflexo do não reconhecimento das enzimas fúngicas ao substrato em alguns casos, conforme reportado na literatura (WEILAND; GUYONNET, 2003; HAKKOU *et al.*, 2006; LEKOUNOUGOU *et al.*, 2009). A heterogeneidade de resistência entre os corpos de prova pode ter sido causada, conforme apresentado no Capítulo 1, pela não

uniformidade de distribuição do calor dentro do cilindro durante o processo, em que algumas tábuas podem ter sofrido maior degradação do que outras, resultando em padrão desigual de resistência à biodeterioração. Resultados semelhantes ocorreram no ensaio de flexão estática, conforme apresentado no Capítulo 4.

A modificação da estrutura da parede celular tem sido bem aceita como responsável pelo aumento da resistência à deterioração fúngica, porque a perda de holocelulose implica na diminuição da fonte de nutrição dos fungos (FINNISH THERMOWOOD ASSOCIATION, 2003; HAKKOU *et al.*, 2006; LEKOUNOUGOU *et al.*, 2006; WEILAND; GUYONNET, 2003; MOHAREB *et al.*, 2012). Da mesma forma, o aumento da proporção da lignina na parede celular diminui a capacidade das enzimas fúngicas digerirem a madeira, por não reconhecerem o substrato (KIRK; COWLING, 1984; WEILAND; GUYONNET, 2003).

Embora não tenha sido possível discriminar a influência exata de holocelulose, lignina e extrativos, acredita-se que o aumento significativo destes dois últimos tenha produzido novas substâncias, tóxicas aos fungos. Contudo, esse fato carece de maior investigação, porque alguns autores já comprovaram que os novos extrativos produzidos não foram os responsáveis pelo aumento da resistência da madeira modificada termicamente à deterioração fúngica (KANDEM *et al.*, 2002; HAKKOU *et al.*, 2006; MOHAREB *et al.*, 2012).

Na FIGURA 5.6 encontram-se os corpos de prova por tratamento que sofreram maior perda de massa absoluta pela deterioração fúngica. Analisando-se a FIGURA 5.6, nota-se pouca alteração na forma dos corpos de prova dos tratamentos 180°C, 160°C e Testemunha, apesar de terem ocorrido algumas rachaduras, indicando menor deterioração fúngica. Já nos corpos de prova do tratamento 140°C e de *Pinus* sp., a deterioração causada pelos fungos de podridão parda foi mais severa, causando rachaduras, colapso e contração demasiada. Estes resultados estão de acordo com a literatura, em que o aspecto físico da madeira degradada por esses fungos é pior do que o da degradada por fungos de podridão branca (TSOUMIS, 1991; BARREAL, 1998; CLAUSEN, 2010).

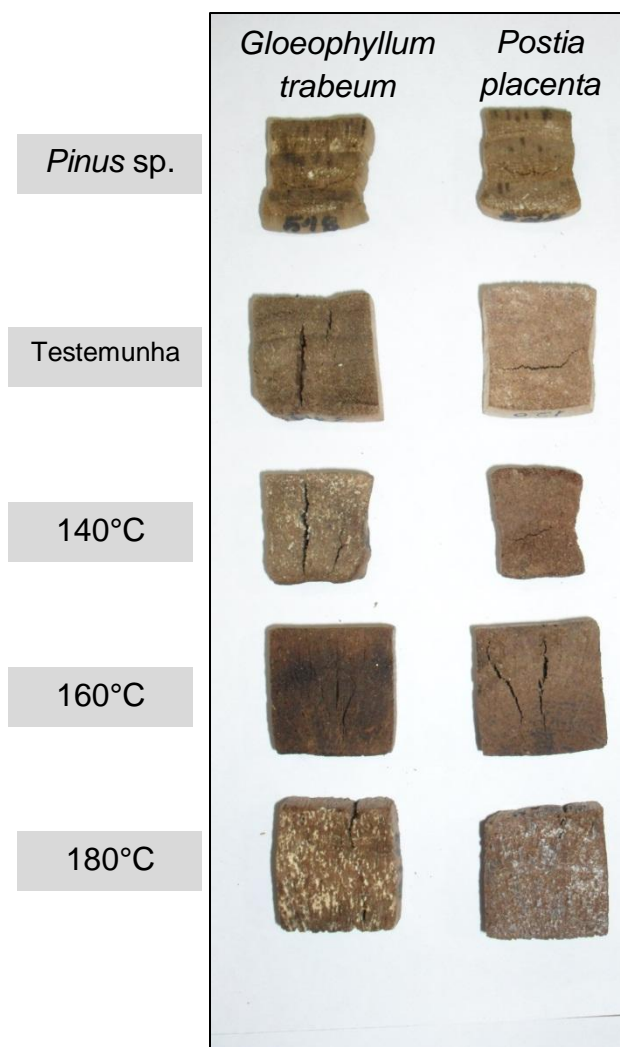


FIGURA 5.6 - ASPECTO FÍSICO DOS CORPOS DE PROVA MAIS DEGRADADOS APÓS 12 SEMANAS DE DETERIORAÇÃO FÚNGICA

5.2 DETERIORAÇÃO POR TÉRMITAS SUBTERRÂNEOS

Na TABELA 5.2 encontram-se as médias de perda de massa, mortalidade e o escore médio das notas de desgaste do ensaio de deterioração por *Nasutitermes* sp., por tratamento. Inicialmente, destaca-se que os térmitas subterrâneos não fizeram túneis na areia, e a ASTM D 3345 (2008) indica que a presença de túneis representa que os insetos são vigorosos, o que significa que a colônia poderia estar enfraquecida. Contudo, ressalta-se que a colônia coletada estava em ambiente natural, e continha grande número de indivíduos adultos e ativos durante a seleção para o preparo dos frascos.

TABELA 5.2 - RESULTADOS DO ENSAIO DE DETERIORAÇÃO CAUSADA POR *Nasutitermes* sp., POR TRATAMENTO

TRATAMENTOS	PERDA DE MASSA (%)	ESCORE MÉDIO DAS NOTAS DO DESGASTE	MORTALIDADE (%)
Testemunha	9,67 (47%)	21	81,90 (alta)
140°C	11,72 (26%)	16	84,20 (alta)
160°C	7,81 (26%)	25	97,90 (alta)
180°C	10,31 (27%)	21	93,60 (alta)
<i>Pinus</i> sp.	4,68 (28%)	45	100,00 (total)
Teste de Bartlett	1,38**	-	-
Teste F	-	-	-
Teste H	22,24**	26,18**	-

Números entre parênteses referem-se ao coeficiente de variação.** significativo em nível de 1%.

De acordo com o teste de Bartlett, as variâncias das perdas de massa dos tratamentos não foram homogêneas com 95% de confiança, impossibilitando a aplicação da ANOVA. Portanto, optou-se pelo teste H para a análise das medianas dos tratamentos, e o mesmo revelou que houve diferença entre elas com 99% de confiança.

Na FIGURA 5.7 encontra-se o gráfico de caixas da perda de massa de acordo com o tratamento, e o mesmo revelou que a madeira de *Pinus* sp. sofreu a menor perda de massa pelo ataque de *Nasutitermes* sp., de apenas 4,68%. Ainda, analisando-se a TABELA 5.2, foi do *Pinus* sp. a maior nota de desgaste (madeira menos degradada), e a única situação em que a mortalidade dos térmitas foi total, ou seja, a maior resistência a biodeterioração por térmitas subterrâneas foi desta espécie.

Alguns autores obtiveram resultados semelhantes para térmitas do gênero *Nasutitermes*, com as menores médias de perda de massa, maiores notas de desgaste e mortalidade de 100% das térmitas, ao avaliarem a madeira de *Pinus* sp., e explicaram que estas térmitas possuem dieta restrita, em que a madeira de *Pinus* sp. (espécie exótica) não faz parte (PAES *et al.*, 2010a, 2010b; PAES *et al.*, 2011).

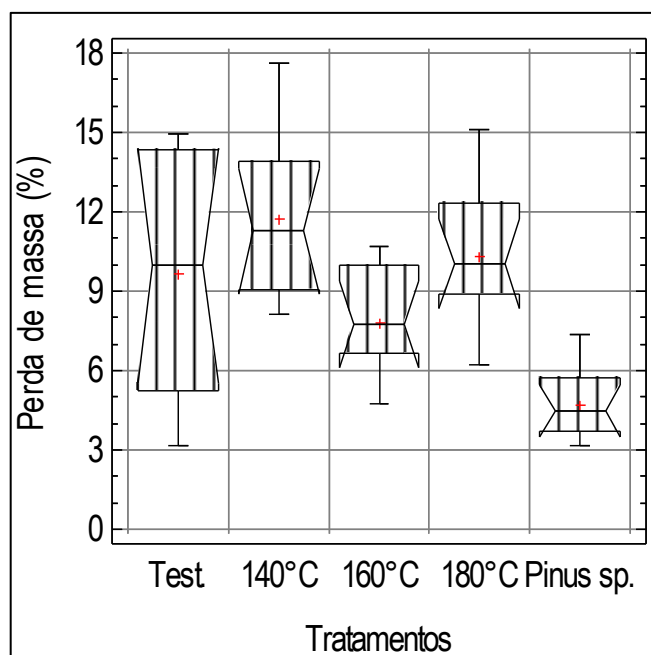


FIGURA 5.7 - PERDA DE MASSA POR TRATAMENTO NO ENSAIO DE DETERIORAÇÃO POR *Nasutitermes* sp.

A madeira original de *Eucalyptus grandis* apresentou comportamento satisfatório de resistência à deterioração pelos térmitas subterrâneos, com perda de massa inferior a 10%. Este resultado contraria a literatura, que classificou a madeira de *Eucalyptus grandis* com baixa durabilidade natural a *Nasutitermes* sp. (IPT, 2012). Da mesma forma, a perda de massa média foi inferior àquela apresentada por Ferreira *et al.* (2004), que reportaram valor de 19,70% para a deterioração por *Nasutitermes corniger*.

Dos tratamentos com madeira de *Eucalyptus grandis*, a menor média de perda de massa foi do 160°C (7,81%), contudo, não diferenciou estatisticamente do Testemunha (9,67%). A maior média absoluta foi do tratamento 140°C, seguido pelo 180°C, porém, as médias de ambos não diferiram significativamente entre si, nem mesmo da Testemunha.

Assim, conforme esse critério, o melhor tratamento de modificação térmica foi o 160°C, porém, não representou ganhos reais de aumento da resistência à deterioração por térmitas subterrâneos em relação à madeira original. Da mesma forma, a mortalidade dos térmitas à madeira original foi classificada como “alta”, e mesmo resultado foi alcançado por todos os tratamentos de madeira modificada termicamente, indicando que o efeito do processo não melhorou, mas também não

prejudicou o efeito da toxicidez da madeira de *Eucalyptus grandis* aos térmitas subterrâneos.

Não foram obtidos na literatura trabalhos com madeira modificada termicamente de *Eucalyptus grandis* submetida à deterioração por térmitas subterrâneos, para comparação, nem mesmo madeira de outras espécies submetidas aos térmitas do gênero *Nasutitermes*. Contudo, comparando-se com outras pesquisas que avaliaram outras espécies madeireiras e de térmitas, os resultados foram diferentes, porque já foi relatado que a madeira modificada adquire maior resistência à deterioração (MBURU *et al.*, 2007), e em outra situação a madeira teve a resistência reduzida (MOMAHARA *et al.*, 2003), enquanto neste trabalho o efeito foi nulo.

Conforme apresentado na TABELA 5.2, o teste H provou que houve diferença significativa (99% de confiança) entre as medianas dos tratamentos na análise das notas do desgaste causado pelos térmitas subterrâneos. A ASTM D 3345 (2008) atribui maiores notas aos corpos de prova menos desgastados, e então, o maior escore médio representa madeira menos susceptível à deterioração pelos térmitas subterrâneos, ou seja, o inverso da perda de massa. Na FIGURA 5.8 encontra-se o gráfico de caixas para a análise da diferenciação das medianas.

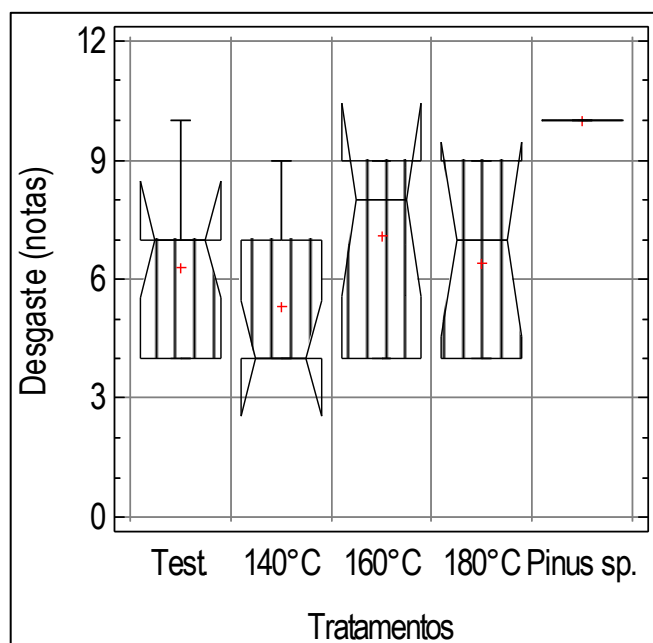


FIGURA 5.8 - NOTAS DO DESGASTE CAUSADO POR *Nasutitermes* sp. DE ACORDO COM O TRATAMENTO

Foram distinguidos três grupos de medianas estatisticamente diferentes entre si (5% de probabilidade). O menor desgaste, conforme já comentado anteriormente, foi sofrido pela madeira de *Pinus* sp., que foi representada no gráfico por apenas um traço, porque todos os corpos de prova deste tratamento receberam nota 10, ou seja, o desvio padrão foi zero.

O segundo grupo foi representado pelos tratamentos Testemunha, 160 e 180°C, com notas estatisticamente iguais entre si, representando um desgaste intermediário. Além do *Pinus* sp., apenas a madeira original recebeu nota 10 (apenas um corpo de prova). O tratamento 140°C recebeu as piores notas, diferindo estatisticamente dos demais, representando o terceiro grupo. Ressalta-se que nenhum tratamento recebeu a pior nota de desgaste (zero), representada pela falha total do corpo de prova.

O resultado das notas do desgaste reproduziu aquele obtido pela perda de massa, indicando que as duas análises são válidas, ressaltando-se que a ASTM D 3345 (2008) pressupõe apenas a análise por notas e não por perda de massa, em que esta é uma adaptação do ensaio de deterioração causada por fungos. Portanto, para futuras análises, pode-se optar por um ou outro método de análise, em vez de se utilizarem ambos, com o objetivo de se tornar o ensaio mais prático e rápido. Para complementar, encontra-se na FIGURA 5.9 a análise conjunta das linhas de tendência da perda de massa e das notas do desgaste, por tratamento.

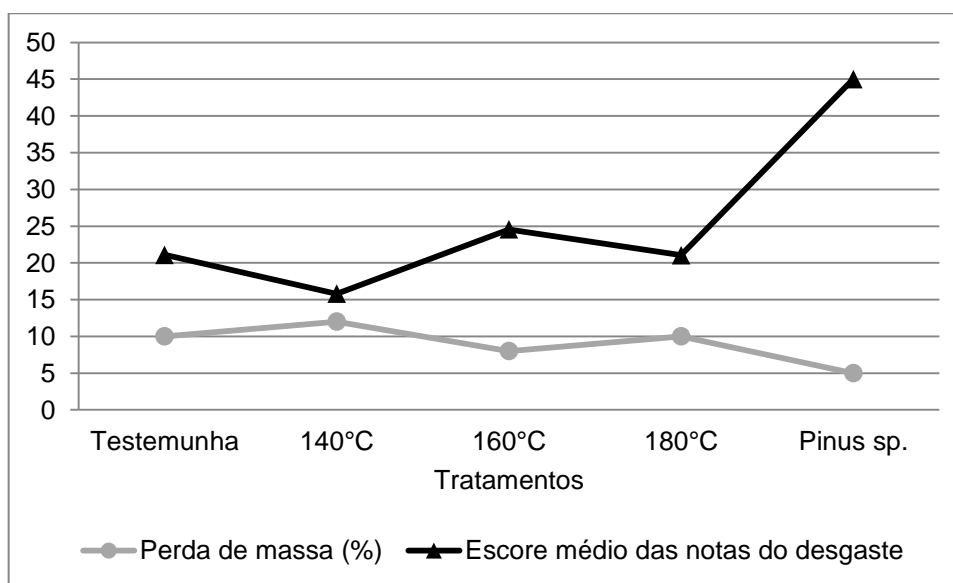


FIGURA 5.9 - COMPORTAMENTO DA PERDA DE MASSA E DO DESGASTE CAUSADO POR *Nasutitermes* sp., DE ACORDO COM O TRATAMENTO

Foi evidenciado que perda de massa e escore médio das notas de desgaste produzem resultados perfeitamente antagônicos, ou seja, em situações em que um obtém o maior valor, o outro obtém o menor, e vice e versa.

5.3 DETERIORAÇÃO POR TÉRMITAS DE MADEIRA SECA

Na TABELA 5.3 encontram-se as médias de perda de massa e mortalidade, o número de orifícios e o escore médio das notas de desgaste do ensaio de deterioração por térmitas de madeira seca *Cryptotermes* sp., por tratamento. Foram considerados orifícios apenas aqueles que transpassaram as faces superior e inferior dos corpos de prova, conforme recomendação do IPT (1980).

A madeira de *Eucalyptus grandis* tem sido classificada como de baixa durabilidade natural ao ataque de térmitas de madeira seca (SILVA *et al.*, 2004; IPT, 2012), ou como uma das mais susceptíveis dentre as espécies de eucalipto comercializadas no Brasil (OLIVEIRA, 1998).

TABELA 5.3 - RESULTADOS DO ENSAIO DE DETERIORAÇÃO CAUSADA POR TÉRMITAS *Cryptotermes* sp., POR TRATAMENTO

TRATAMENTOS	PERDA DE MASSA (%)	ESCORE MÉDIO DAS NOTAS DO DESGASTE	NÚMERO DE ORIFÍCIOS	MORTALIDADE (%)
Testemunha	0,82 (81%)	31	6	77,25
140°C	0,58 (102%)	21	2	76,75
160°C	0,94 (81%)	25	7	83,25
180°C	1,05 (63%)	32	10	80,50
<i>Pinus</i> sp.	1,15 (50%)	17	0	100,00
Teste de Bartlett	1,02 ^{ns}	-	-	-
ANOVA - Teste F	1,12 ^{ns}	-	-	-
Teste H	-	8,16 ^{ns}	-	-

Números entre parênteses referem-se ao coeficiente de variação. n.s.: não significativo em nível de 5%.

Silva *et al.* (2004), por exemplo, classificaram a madeira de *Eucalyptus grandis* como tão susceptível quanto a de *Pinus elliottii*, face à deterioração por

Cryptotermes brevis. Contudo, analisando-se os resultados da TABELA 5.3, a madeira de *Eucalyptus grandis* teve durabilidade natural satisfatória ao ataque de *Cryptotermes* sp., contrariando a literatura, principalmente pela pequena perda de massa média, inferior a 1%.

Ao analisarem-se as perdas de massa por tratamento, o teste de Bartlett provou que as variâncias foram homogêneas, possibilitando a aplicação da ANOVA. De acordo com o resultado do teste F, as médias dos diferentes tratamentos não diferiram estatisticamente, indicando que o efeito da modificação térmica na resistência à deterioração por térmitas de madeira seca foi nulo.

O que pode ter contribuído para a não diferenciação das médias foram os elevados valores de coeficiente de variação, que indicam heterogeneidade na deterioração entre os corpos de prova de um mesmo tratamento, decorrente da complexa interação entre madeira e térmitas.

Assim, a perda de massa, neste caso, não foi um bom índice para a avaliação do efeito da modificação térmica, porque a menor média (0,58%), do tratamento 140°C, foi quase duas vezes menor do que a maior média (1,15%), do *Pinus* sp., e ambas não diferiram estatisticamente.

Ressalta-se que as médias de perda de massa foram baixas, proporcionais à mortalidade dos térmitas, que foi elevada, em que isto indicou a presença de substâncias tóxicas nas madeiras de *Eucalyptus grandis* (original e modificada termicamente) e *Pinus* sp., contrariando os resultados da literatura (OLIVEIRA, 1998; SILVA *et al.*, 2004; IPT, 2012). Da mesma forma que o ensaio com as térmitas subterrâneas, a norma utilizada não indica a realização de análise de perda de massa, mas apenas das notas do desgaste, em que aquela também é uma adaptação da norma de deterioração por fungos apodrecedores.

Destaca-se a mortalidade de 100% dos térmitas para a madeira de *Pinus* sp., resultado idêntico ao ocorrido no ensaio com os térmitas subterrâneos, o que sugere que esta espécie madeireira não faz parte da dieta habitual dos térmitas avaliados. Apesar do procedimento utilizado (IPT, 1980) não pressupor uma classificação qualitativa da mortalidade dos térmitas (embora indique a obrigatoriedade desta informação ser reportada), utilizando-se os critérios da ASTM

D 3345 (2008), a mortalidade nos tratamentos com madeira de *Eucalyptus grandis* foi classificada como “alta”, semelhante aos térmitas subterrâneos. Logo, se a mortalidade foi “alta”, era de se esperar pouca deterioração, e perdas de massa realmente pequenas, como ocorreu.

Os térmitas de madeira seca não foram capazes de fazer orifícios na madeira de *Pinus* sp., enquanto o número de orifícios na madeira do tratamento 180°C foi o maior (10). Esta informação ressalta a incapacidade dos térmitas digerirem a madeira de *Pinus* sp. Dentre a madeira de *Eucalyptus grandis*, o tratamento 140°C foi o menos perfurado, com apenas dois orifícios, seguido por Testemunha (6) e 160°C (7). Contudo, a madeira de *Eucalyptus grandis*, de modo geral, sofreu menos perfurações do que as 15 reportadas por Oliveira (1998).

De acordo com o procedimento utilizado (IPT, 1980), os corpos de prova menos desgastados recebem notas menores, o contrário da norma dos térmitas subterrâneos e, por isso, quanto menor o escore médio (TABELA 5.3), menor o desgaste causado pela deterioração dos térmitas de madeira seca. Encontra-se na FIGURA 5.10 a análise conjunta das linhas de tendência da perda de massa e das notas do desgaste, por tratamento.

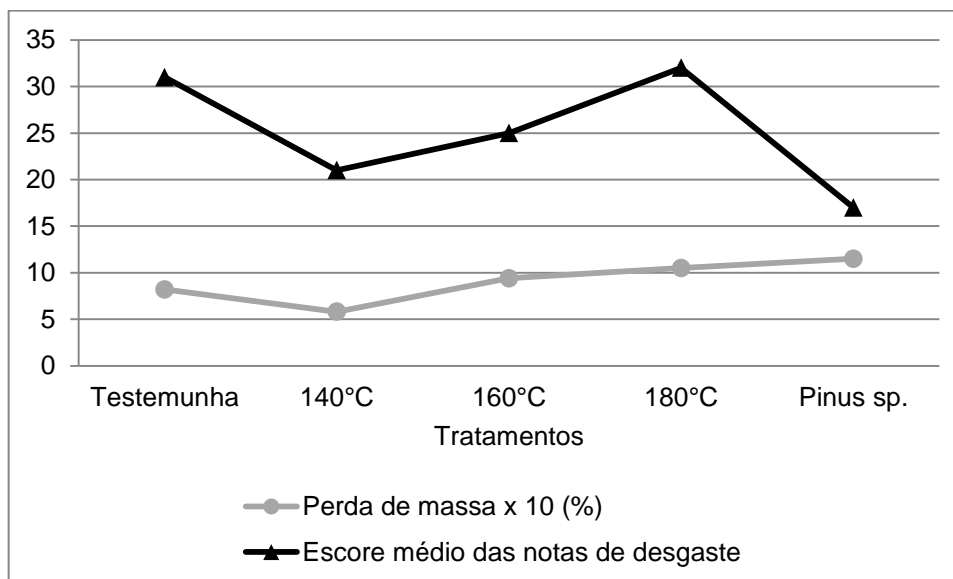


FIGURA 5.10 - COMPORTAMENTO DA PERDA DE MASSA E DO DESGASTE CAUSADO POR *Cryptotermes* sp., DE ACORDO COM O TRATAMENTO

Nota-se para a madeira de *Eucalyptus grandis* que o comportamento da perda de massa é idêntico ao do escore médio das notas de desgaste, em que há

uma queda do tratamento 140°C em relação ao Testemunha, e depois ocorre o acréscimo constante até o 180°C. A madeira de *Pinus* sp. foi a única com comportamento diferente, em que a maior média de perda de massa representou o menor escore médio das notas de desgaste. Isto pode ser explicado pelo padrão diferente do forrageamento dos térmitas nesta espécie em relação ao *Eucalyptus grandis*, em que não conseguiram penetrar a madeira, porém, degradaram apenas a superfície dos corpos de prova. Como a presença de orifícios e túneis implica em notas piores, a madeira de *Eucalyptus grandis* as recebeu, apesar da menor perda de massa.

Os resultados obtidos foram semelhantes aos de Pessoa (2002), em que mesmo a 200°C, foi nulo o efeito da modificação térmica na resistência da madeira de *Eucalyptus grandis* à deterioração por térmitas de madeira seca. Da mesma forma que os processos europeus (FINNISH THERMOWOOD ASSOCIATION, 2003; PLATOWOOD, 2011; RETIWOOD, 2011), o VAP HolzSysteme® tampouco aumentou a resistência à deterioração destas térmitas.

Para ambos os grupos de térmitas não foi feita nenhuma comparação com a química da madeira, principalmente porque a deterioração causada por eles é mecânica, e não química como as dos fungos. Além disto, os resultados indicaram que o efeito da modificação térmica foi nulo na resistência à biodeterioração dos térmitas, indicando que a alteração química decorrente do processo não foi capaz de alterar o comportamento alimentar dos insetos.

Por último, destaca-se que os térmitas de madeira seca degradaram menos a madeira analisada do que os subterrâneos, resultado expresso pela menor perda de massa. O padrão de deterioração dos térmitas subterrâneos foi mais homogêneo, porque os coeficientes de variação foram menores. Isto pode ser explicado pela metodologia dos ensaios, em que nestes térmitas cada frasco recebe um corpo de prova, enquanto para os de madeira seca, cada grupo de insetos é exposto a dois corpos de prova simultaneamente. O que se notou neste ensaio é que os térmitas de madeira seca apresentam preferência alimentar por um dos corpos de prova, fazendo com que um seja atacado, enquanto o outro praticamente não sofre dano.

6 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

- A madeira modificada termicamente a 180°C tornou-se mais resistente que a madeira original à deterioração causada pelos fungos de podridão parda *Postia placenta* e *Gloeophyllum trabeum*, por causa das modificações da composição química da parede celular, a saber, redução do teor de holocelulose, aumento da fração dos extrativos e aumento aparente do teor de lignina.
- A madeira modificada termicamente foi classificada, no mínimo, com “resistência moderada” (tratamentos 140 e 160°C) à deterioração causada pelo fungo *Gloeophyllum trabeum*.
- De modo geral, a madeira modificada termicamente foi menos resistente ao fungo *Postia placenta*, em que o tratamento 140°C recebeu a pior classificação qualitativa (“pouco resistente”), que foi a mesma da madeira de *Pinus* sp.
- O aumento progressivo da temperatura representou aumento da resistência à deterioração fúngica de *Postia placenta*. Porém, o mesmo não ocorreu para *Gloeophyllum trabeum*, sobretudo porque não houve diferença significativa entre a resistência dos tratamentos 140 e 160°C.
- O efeito da modificação térmica foi nulo na resistência à deterioração pelos térmitas *Nasutitermes* sp. (subterrâneo) e *Cryptotermes* sp. (de madeira seca), ou seja, a madeira modificada obteve a mesma resistência da original.
- Recomenda-se a realização de ensaios com outros organismos xilófagos, especialmente fungos de podridão branca, podridão mole e coleópteros.

REFERÊNCIAS

- ALVES, M. V. da S.; MENDES, A. de S. **Biodegradação e preservação da madeira**. Brasília: Laboratório de Produtos Florestais do Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis, 2002.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **ASTM D 2017**: accelerated laboratory test of natural decay resistance of woods. Philadelphia, 2005.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **ASTM D 1413**: wood preservatives by laboratory soil-block cultures. Philadelphia, 2007.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **ASTM D 3345**: laboratory evaluation of wood and other cellulosic materials for resistance to termites. Philadelphia, 2008.
- BARREAL, J. A. R. **Patología de la madera**. Madrid: Fundación Conde Del Valle de Salazar, 1998.
- BAZYAR, B. Decay resistance and physical properties of oil heat treated aspen wood. **BioResources**, Raleigh, v. 7, n. 1, p. 696-705, 2012.
- BRITO, J. O.; GARCIA, J. N.; BORTOLETTO JÚNIOR, G.; PESSOA, A. M. C.; SILVA, P. H. M. Densidade básica e retratibilidade da madeira de *Eucalyptus grandis*, submetida a diferentes temperaturas de termorretificação. **Cerne**, Lavras, v. 12, n. 2, p. 182-188, 2006.
- CALONEGO, F. W. **Efeito da termorretificação nas propriedades físicas, mecânicas e na resistência a fungos deterioradores da madeira de *Eucalyptus grandis* Hill ex. Maiden**. 149 f. Tese (Doutorado em Agronomia) – Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual de São Paulo, Botucatu, 2009.
- CAO, Y.; LU, J.; HUANG, R.; ZHAO, X.; WU, Y. Evaluation of decay resistance for steam-heat-treated Wood. **BioResources**, Raleigh, v. 6, n. 4, p. 4696-4704, 2011.
- CLAUSEN, C. A. Biodeterioration of wood. In: FOREST PRODUCTS LABORATORY. **Wood Handbook**: wood as an engineering material. Madison: United States Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory, 2010. p. 14-1 – 14-16.
- COSTA, I. M. C. da.; COSTA, A. F. da. Comparação da durabilidade natural e colorimetria de duas espécies florestais de valor econômico, frente ao ataque acelerado de três basidiomicetos causadores de podridão branca e de podridão parda. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA PARA O PROGRESSO DA CIÊNCIA, 58., 2006, Florianópolis. **Anais...** Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina. Disponível em: <www.sbpnet.org.br/livro/58ra/JNIC/RESUMOS/resumo_1877.html>. Acesso em: 2/7/2012.
- COSTA, A. F. da; GARLET, A.; PRATES, E. M. B. Efeito de tratamentos térmicos sobre a resistência biológica de madeiras da Amazônia. In: ENCONTRO

BRASILEIRO EM MADEIRAS E EM ESTRUTURAS DE MADEIRA, 12., 2010, Lavras. **Anais...** Lavras: Universidade Federal de Lavras, 2010. p. 1-9.

DUBEY, M. K.; PANG, S.; WALKER, J. Changes in chemistry, color, dimensional stability and fungal resistance of *Pinus radiata* D.Don Wood with oil heat-treatment. **Holzforschung**, Berlin, v. 66, n. 1, p. 49-57, 2012.

ESTEVEZ, B. M.; PEREIRA, H. M. Wood modification by heat treatment: a review. **BioResources**, Raleigh, v. 1, n. 4, p. 370-404, 2009.

FERREIRA, A. G.; PAES, J. B.; MELO, R. R. de; GUEDES, R. da S. Consumo das madeira de *Eucalyptus grandis*, *E.pilularis* e *E.saligna* x *E.alba* (híbrido) por cupins xilófagos (*Nasutitermes corniger* Motschulsky), em condições de laboratório. In: CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UNIVERSIDADE DE CAMPINA GRANDE, 2004, Campina Grande. **Anais...**Campina Grande: Universidade Federal de Campina Grande, 2004. p.1-5.

FINNISH THERMOWOOD ASSOCIATION. **ThermoWood® handbook** Helsink, 2003.

GALLO, D. *et al.* **Entomologia Agrícola**. Piracicaba: FEALQ, 2002.

HAKKOU, M., PÉTRISSANS, M.; GÉRARDIN, P.; ZOULALIAN, A. Investigations of the reasons for fungal durability of heat-treated beech wood. **Polymer Degradation and Stability**, Amsterdam, v. 91, n. 2, p. 393-397, 2006.

HILL, C. **Wood modification: chemical, thermal and other processes**. West Sussex: John Wiley & Sons, 2006.

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DE SÃO PAULO (IPT). **Publicação IPT N°1157/DIMAD: Parte D, D2: Ensaio acelerado de laboratório da resistência natural ou de madeira preservada ao ataque de térmitas do gênero Cryptotermes (fam. Kalotermitidae)**. São Paulo, 1980.

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DE SÃO PAULO (IPT). Disponível em: <http://www.ipt.br/informacoes_madeiras3.php?madeira=13>. Acesso em: 30/5/2012.

KAMDEM, D. P.; PIZZI, A.; JERMANNAUD, A. Durability of heat-treated wood. **Holz als Roh- und Werkstoff**, Berlin, v. 60, n. 1, p. 1-6, 2002.

KIRK, T. K; COWLING, E. B. Biological decomposition of wood. In: ROWELL, R.M. **The chemistry of solid wood**. Washington: American Chemical Society, 1984. p.455-487.

KOLLMANN, F. F. P.; CÔTÉ JUNIOR, W. A. **Principles of wood science and technology: solid wood**. Berlin: Springer, 1968.

LEKOUNOUGOU, S.; PÉTRISSANS, M.; JACQUOT, J. P.; GELHAYE, E.; GÉRARDIN, P. Effect of heat treatment on extracelular enzymatic activities involved in beech wood degradation. **Wood Science and Technology**, Berlin, v. 43, n. 3-4; p. 331-341, 2009.

MBURU, F.; DUMARÇAY, S.; HUBER, F.; PÉTRISSANS, M.; GÉRARDIN, P. Evaluation of thermally modified *Grevillea robusta* heartwood as an alternative to shortage of wood resource in Kenya: characterization of physicochemical properties and improvement of bio-resistance. **Bioresource Technology**, Amsterdam, v. 98, n. 18, p. 3478-3486, 2007.

MODES, K. S. **Efeito da retificação térmica nas propriedades físico-mecânicas e biológicas das madeiras de *Pinus taeda* e *Eucalyptus grandis***. 99 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) – Departamento de Ciências Florestais, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2010.

MOHAREB, A.; SIRMAH, P.; PÉTRISSANS, M.; GÉRARDIN, P. Effect of heat treatment intensity on wood chemical composition and decay durability of *Pinus patula*. **European Journal of Wood and Wood Products**, Berlin, v. 70, n. 4, p. 519-524, 2012.

MOMOHARA, I.; OHMURA, W.; KATO, H.; KUBOJIMA, Y. Effect of high-temperature treatment on wood durability against the brown-rot fungus, *Fomitopsis palustris*, and the termite, *Coptotermes formosanus*. In: INTERNATIONAL IUFRO WOOD DRYING CONFERENCE, 8., 2003, Brasov. **Proceedings...** Brasov: “Transilvania” University of Brasov, 2003. p. 284-287.

OLIVEIRA, J. T. da S. **Caracterização da madeira de eucalipto para a construção civil**. 429 f. Tese (Doutorado em Engenharia) –Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1998.

OLIVEIRA, J. T. da S.; SOUZA, L. C. de; DELLA LUCIA, R. M.; SOUZA JÚNIOR, W. P. de. Influência dos extrativos na resistência ao apodrecimento de seis espécies de madeira. **Revista Árvore**, Viçosa, MG, v. 29, n. 5, p. 819-826, 2005.

PAES, J. B. Resistência natural da madeira de *Corymbia maculata* (Hook.) K.D.Hill.et L.A.D. Johnson a fungos e cupins xilófagos, em condições de laboratório. **Revista Árvore**, v. 26, n. 6, p. 761-767, 2002.

PAES, J. B.; FONSÊCA, C. M. B. da; LIMA, C. R.; SOUZA, A. D. de. Eficiência do óleo de candeia na melhoria da resistência da madeira de sumaúma a cupins. **Cerne**, Lavras, v. 16, n. 2, p. 217-225, 2010b.

PAES, J. B.; MELO, R. R. de; LIMA, C. R. de. Resistência natural de sete madeiras a fungos e cupins xilófagos em condições de laboratório. **Cerne**, v. 13, n. 2, 2007.

PAES, J. B.; SOUZA, A. D. de; LIMA, C. R. de; MEDEIROS NETO, P. N. de. Influência dos óleos de nim e mamona contra cupins xilófagos em ensaio de alimentação forçada. **Cerne**, Lavras, v. 16, n. 1, p. 105-113, 2010a.

PAES, J. B.; SOUZA, A. D. de; LIMA, C. R. de; MEDEIROS NETO, P. N. Eficiência dos óleos de nim (*Azadirachta indica*) e de mamona (*Ricinus comunis*) na proteção da madeira de sumaúma (*Ceiba pentandra*) contra cupins xilófagos em ensaio de preferência alimentar. **Revista Árvore**, Viçosa, MG, v. 35, n. 3, Edição Especial, p. 751-758, 2011.

PERDURE. Disponível em: <<http://www.perdure.com/PerdurePortal/DesktopDefault.aspx?tabindex=0&tabid=24>>. Acesso em: 22/5/2011.

PESSOA, A. M. das C. **Termorretificação da madeira de *Eucalyptus grandis* Hill ex. Maiden (Myrtaceae) submetida ao cupim de madeira seca *Cryptotermes brevis* (WALKER, 1983) (ISOPTERA: KALOTERMITIDAE) para teste de resistência.** 39 f. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2002.

PLATOWOOD. Disponível em: <<http://www.platowood.nl/languages/english>>. Acesso em: 4/11/2011.

RAPP, A. O.; SAILER, M. Oil heat treatment of wood in Germany – State of the art. In: COST ACTION E22: Environmental Optimisation of Wood Protection, 2001, Antibes. **Proceedings of special seminar “Review on heat treatments of wood”.** Hamburg: The Federal Research Centre for Forestry and Forest Products Information and Documentation, 2001. p. 47-64.

RAVEN, P. H.; EVERT, R. F.; EICHHORN, S. E. Fungos. In: RAVEN, P.H.; EVERT, R.F.; EICHHORN, S.E. **Biologia Vegetal.** 6. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2001. p. 297-333.

RETIWOOD. Disponível em: <<http://www.retiwood.com>>. Acesso em: 17/5/ 2011.

RIBEIRO JÚNIOR, J. I. **Análises estatísticas no SAEG.** Viçosa, MG: UFV, 2001.

SIAU, J. F. **Wood:** influence of moisture on physical properties. Virginia: Department of Wood Science and Forest Products, Virginia Polytechnic Institute and State University, 1995.

SILVA, J. de C.; LOPEZ, A. G. C.; OLIVEIRA, J. T. da S. Influência da idade na resistência natural da madeira de *Eucalyptus grandis* W. Hill ex Maiden ao ataque de cupim de madeira seca (*Cryptotermes brevis*). **Revista Árvore**, Viçosa, MG, v. 28, n. 4, p. 583-587, 2004.

SPIEGEL, M. R. **Estatística.** 3. ed. São Paulo: Pearson Education do Brasil, 1994.

STAMM, A. J. **Wood and cellulose science.** New York: The Ronald Press, 1964.

TJEERDSMA, B. F.; STEVENS, M.; MILITZ, H. Durability aspects of (hydro)thermal treated wood. In: ANNUAL MEETING OF THE INTERNATIONAL RESEARCH GROUP ON WOOD PRESERVATION, 31., 2000, Kona. **Proceedings...** Stockholm: IRG/WP, 2000. p. 1-8.

TSOUMIS, G. T. **Science and technology of wood:** structure, properties, utilization. New York: Chapman & Hall, 1991.

VERNOIS, M. Heat treatment of wood in France – state of the art. In: COST ACTION E22: Environmental Optimisation of Wood Protection, 2001, Antibes. **Proceedings of special seminar “Review on heat treatments of wood”.** Hamburg: The Federal Research Centre for Forestry and Forest Products Information and Documentation, 2001. p. 39-46.

VIVIAN, M. A. **Resistência biológica da madeira tratada de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus cloeziana* em ensaios de laboratório e de campo.** 104 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) – Departamento de Ciências Florestais, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2011.

WEILAND, J. J.; GUYONNET, R. Study of chemical modifications and fungi degradation of thermally modified wood using DRIFT spectroscopy. **Holz als Roh- und Werkstoff**, Berlin, v. 61, n. 3, p. 216-220, 2003.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O VAP HolzSysteme® é um processo recente de modificação térmica em escala industrial, e que necessita mais pesquisas para o seu aprimoramento. Neste aspecto, o objetivo do trabalho foi plenamente alcançado porque o processo foi descrito, foram apontados os problemas que o mesmo ainda possui e foram feitas sugestões de melhorias, além de as principais propriedades tecnológicas da madeira terem sido investigadas.

As pesquisas futuras, primariamente, devem ter como objetivo aprimorar o controle das variáveis do processo, buscando-se minimizar a incidência de defeitos na madeira. Outras pesquisas, relacionadas com as propriedades tecnológicas da madeira, dependem da solução do problema dos defeitos, para que este fator não exerça influência nos resultados.

Em seguida, sugere-se a evolução do processo em termos do desenvolvimento de programas adequados e direcionados a espécie, classe de qualidade e produto. Neste item, os parâmetros ideais deverão ser ajustados para se obter um equilíbrio entre a perda de massa e os benefícios e prejuízos nas propriedades da madeira. Assim, a perda de massa deverá ser utilizada como uma medida da qualidade do processo e dos produtos gerados.

Os estudos de modificação térmica deverão se aprofundar com relação a anatomia e química, pois constituem a base para a resposta das alterações nas propriedades tecnológicas da madeira.

A madeira modificada termicamente tornou-se mais estável dimensionalmente, por causa da redução da higroscopicidade, em que este pode ser considerado o maior benefício do processo, porque mesmo na menor temperatura utilizada foram obtidos ganhos significativos.

A resistência à biodeterioração por fungos foi obtida apenas com a utilização de 180°C. Para o futuro desenvolvimento de produtos que demandem este tipo de resistência, o processo deverá ser aprimorado para que temperaturas maiores

possam ser atingidas, contudo sem o concomitante surgimento de defeitos na madeira.

A resistência mecânica da madeira modificada termicamente foi reduzida, por causa da redução da densidade aparente, decorrente da perda de massa, em que este pode ser considerado o maior prejuízo do processo. A incidência de defeitos na madeira decorrentes do processo foi significativa na redução da resistência, e interferiu na análise dos tratamentos. Mais uma vez, para pesquisas futuras, as variáveis do processo deverão ser devidamente ajustadas e manejadas, buscando-se a eliminação da incidência de defeitos e alterações mínimas na resistência mecânica.

As espécies de coníferas *Picea abies* e *Pinus* spp. têm sido predominantemente pesquisadas na Europa, dada a oferta naquele continente. Da mesma forma, sugere-se o desenvolvimento de pesquisas com as espécies de *Pinus* sp. plantadas no Brasil, bem como *Eucalyptus saligna*, *Eucalyptus urophylla* e o híbrido *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*, que possuem grandes áreas reflorestadas no País, além de *Tectona grandis*.

Com relação a espécies nativas, sugere-se a modificação térmica apenas para espécies de baixa durabilidade natural e dimensionalmente instáveis, em que o processo possa trazer potencial benefício para estas propriedades. Contudo, pensando-se na consolidação do mercado de madeira modificada termicamente, por questões de suprimento, sugere-se o enfoque da pesquisa aplicada nas espécies exóticas de reflorestamento, deixando-se essas espécies nativas, a princípio, apenas para propósitos acadêmicos. Porém, não se pode desprezar a utilização de modificação térmica para homogeneização da cor de madeira nativa, embora resultados semelhantes possam ser atingidos com a vaporização em câmaras de secagem, por exemplo.

Tratando-se de espécies nativas utilizadas em reflorestamento, sugere-se a realização de pesquisas com paricá (*Schizolobium amazonicum*) e seringueira (*Hevea brasiliensis*), dado o destaque que estas espécies possuem em termos de área plantada no Brasil.

Sugere-se a realização de pesquisas comparando-se madeira adulta com madeira juvenil, para comprovar-se a diferença nas respostas à modificação térmica destes dois lenhos, conforme foi proposto expeditamente na pesquisa. Da mesma forma, as novas pesquisas deverão considerar a avaliação e quantificação dos defeitos do processo na madeira modificada termicamente.

Deverão ser pesquisados futuramente aspectos da madeira modificada termicamente que não foram contemplados na pesquisa, tais como as propriedades da superfície associadas com a higroscopicidade, colorimetria e estabilidade da cor em resposta ao envelhecimento acelerado, usinagem (fresamento, aplainamento, furação, por exemplo), colagem e acabamentos (tintas e vernizes), que são importantes para o desenvolvimento de produtos derivados de madeira maciça.